VERGLEICHENDE SPEKTROSKOPISCHE UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER METALLACYCLOALKANE UND DEREN REAKTIVES VERHALTEN GEGENÜBER KOHLENMONOXID, SCHWEFELDIOXID UND DIHALOCARBENEN

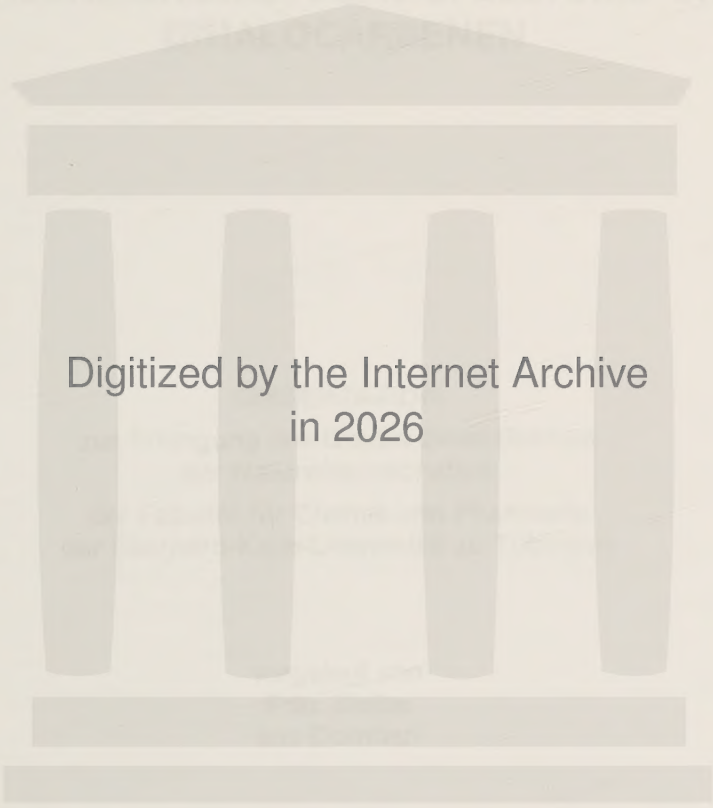
DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Zinßer
aus Dornhan

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546522_0007

VERGLEICHENDE SPEKTROSKOPISCHE UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN ÜBER METALLACYCLOALKANE UND DEREN REAKTIVES VERHALTEN GEGENÜBER KOHLENMONOXID, SCHWEFELDIOXID UND DIHALOCARBENEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Zinßer
aus Dornhan

1984

Tag der mündlichen Prüfung	26. November 1984
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Meinem Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich für das Thema dieser Arbeit sowie für Anregungen
und Diskussionen.

Den Herren Dipl. Chem. H. A. Mayer und Dipl. Chem.
M. Engelhardt möchte ich für die Unterstützung bei Messungen
und Interpretationen bzw. Simulationen von NMR-Spektren,
Herrn Dr. W. Hiller für die Bemühungen um die Röntgenstruk-
turanalysen danken. Den technischen Angestellten Frau
A. Kretlow, Herrn W. Schober, Herrn G. Farag, Herrn
H.-J. Wurmstich, Herrn P. Wegner und Herrn H. Bartholomä und
besonders meinem Kollegen Herrn C. Scheytt sei Dank für die
hilfreiche und freundschaftliche Zusammenarbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

I. Synthese und Eigenschaften siebengliedriger Mangana- und Rhenacycloalkane 4

1. Darstellung der ω-Chloralkyldiphenylphosphane $Ph_2P(CH_2)_nCl$ und der Komplexe $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 1, 5, 6) 4

2. Darstellung und Eigenschaften höhergliedriger Mangana- und Rhenacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 5) durch reduktive Cycloeliminierung von $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn, Re; n = 5, 6) mit Natriumamalgam 6

3. Insertionsreaktionen mit CO und SO_2 8

4. Diskussion und Vergleich spektroskopischer Daten 9

5. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_5$ (M = Mn, Re) 22

II. Dihalocarben-Insertionen in P-haltige Mangana-cycloalkane 29

1. Umsetzungen der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 3, 4) mit phasentransfer-katalytisch erzeugtem Dichlor- und Dibromcarben 29

2. Diskussion der Massen-, IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren 31

Seite

3. Diskussion der ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren sowie der sich aus der Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten ergebenden Konformation von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ 36

4. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ 60

EXPERIMENTELLER TEIL 64

1. Allgemeine Vorbemerkungen 64

1.1. Arbeitsmethodik 64

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 64

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 65

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 65

2. Darstellung der Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6) 65

2.1. (5-Chlorpentyl)diphenylphosphan 66

2.2. (6-Chlorhexyl)diphenylphosphan 66

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphankomplexe 67

3.1. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]mangan 67

3.2. Bromo(tetracarbonyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]mangan 67

3.3. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]rhenium 68

3.4. Bromo(tetracarbonyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]rhenium 68

Seite

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphametallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 5) 68

4.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacycloheptan 69

4.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclooctan 69

4.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacycloheptan 69

5. Insertionsversuche mit CO und SO_2 an den Metallacycloheptanen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re) . . 70

5.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-mangana-3-cyclooctanon 70

5.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-3-phospha-2-rhenacyclooctan-S,S-dioxid 70

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dihalocarben-Insertionsverbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) 71

6.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dichlormethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan 71

6.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dibrommethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan 72

6.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dichlormethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan 72

6.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dibrommethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan 73

Seite

7. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$, $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ 73

LITERATURVERZEICHNIS 76

ZUSAMMENFASSUNG 82

E I N L E I T U N G

Bekanntlich treten Metallacycloalkane bei einer Reihe von übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen als reaktive Zwischenstufen auf[1,2]. Besonderes Interesse gilt der für die katalytische Effizienz verantwortlichen Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung und der Geometrie der Metallacyclen, welche für die verschiedenen Zerfallsmechanismen[3-14] von Bedeutung sind. Bei Heterocyclen, die als Metall ein Element der vierten Hauptgruppe enthalten, spielen im Rahmen von Einschiebungsreaktionen M-C- und/oder C-H-Funktionen eine Rolle, wie eine Reihe von Beispielen zeigt[15-19]. Als Kriterium für die Reaktivität der M-C-Verknüpfung kann die Möglichkeit der (bei σ-Alkylkomplexen mechanistisch gut untersuchten[20-26]) Insertion von CO oder SO_2 in Heterocyclen mit Übergangsmetallen dienen. Der elektrophile Angriff von SO_2 führt über das O-Sulfinat und dessen anschließender Umlagerung zum S-Sulfinat[27,28]. Für den Zugang funktionalisierter Kohlenwasserstoffe aus Synthesegas[29] oder die Hydroformylierungsreaktion[30] ist die nach dem Alkylwanderungsmechanismus ablaufende "CO-Einschiebung" von großer technischer Wichtigkeit. Übergangsmetallacyclen mit aliphatischem Kohlenstoffgerüst und einem metallbenachbarten Donoratom haben sich in der Vergangenheit als geeignete Modellverbindungen[31-36] zum Studium spezieller katalytischer Teilschritte und struktureller Eigenschaften

erwiesen. Nach bisher erzielten Ergebnissen lassen vor allem höhergliedrige Ringe größere Reaktivität durch höhere konformelle Beweglichkeit[3] erwarten, die der β-H-Eliminierung entgegenkommt[3,37]. Fünf-, sieben- und sogar neungliedrige Metallacycloalkane werden nach neueren Veröffentlichungen durch Reaktion katalytisch aktiver Übergangsmetallfragmente mit zwei, drei oder vier Alkenfunktionen gewonnen[38]. Höhergliedrige Phosphamangana- und -rhenacycloalkane sollten nach den bei kleineren Ringen erfolgreichen Methoden[32,34,40] durch Komplexierung der noch nicht beschriebenen Liganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6) an die Bromo(tetracarbonyl)metall-Verbindungen des Mangans und Rheniums und anschließender reduktiver Cycloeliminierung der so erhaltenen Substitutionsverbindungen mit Natriumamalgam[41,42] zugänglich sein. Reduktion mit aktivierten Metallen[43] kommt ebenfalls prinzipiell in Frage. Über Versuche, auf diese Weise zu sieben- und achtgliedrigen Heterocyclen zu gelangen sowie bezüglich des Einflusses der Ringgröße auf die Bindungsparameter und die Reaktivität der M-C-C-Bindung, befaßt sich der erste Teil der Arbeit.

Der zweite Abschnitt behandelt den aktivierenden Einfluß des Metalls auf die β-C-H-Funktion[44,45]. Kleine, reaktive Moleküle wie Schwefel, Schwefeldioxid und Selen reagieren mit viergliedrigen Cycloaliphaten, welche als Heteroatom die höheren Homologen des Kohlenstoffs enthalten, unter Ringerweiterung[15]. Dihalocarbene setzen sich damit sowohl unter Ringerweiterung, als auch unter Inser-

tion in die ß-C-H-Bindung um[15,16,19]. Bei fünf- und sechsgliedrigen Sila-, Germa- und Stannacycloalkanen geht die CCl_2-Einheit ausschließlich exocyclisch an das ß-Kohlenstoffatom[17,18]. Bei Heterocyclen mit Übergangsmetallen verlaufen Insertionen von Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und -dioxid, unabhängig von der Ringgröße, nur unter Ringerweiterung[33-37,46]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität der M-C-G-Bindung in Heterocyclen mit d-Elementen, lag es nahe, solche Versuche erstmals auch auf Dihalocarbene auszudehnen. Letztere sind nach verschiedenen Methoden[47-55] erhältlich, jedoch nur wenige Beispiele wegen unbekannter thermischer Beständigkeit der zu erwartenden Produkte oder Zersetzung der Edukte durch Basenreaktion[56-60] praktikabel. Unter Berücksichtigung dieser beiden Faktoren erschien die phasentransferkatalytische in situ Erzeugung des Dichlor- und Dibromcarbens[47,48] am geeignetsten. Schließlich wurde die Funktionalität der Dihalogenmethylgruppe in den Metallacycloalkanen geprüft.

A L L G E M E I N E R T E I L

I. Synthese und Eigenschaften siebengliedriger Mangana- und Rhenacycloalkane

1. Darstellung der ω-Chloralkyldiphenylphosphane $Ph_2P(CH_2)_nCl$ und der Komplexe $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 1, 5, 6)

Die für den Zugang sieben- und achtgliedriger Phosphametallacycloalkane eine notwendige Voraussetzung darstellenden, bislang noch unbekannten, bifunktionellen Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6) erhält man nach bekannten Methoden[32,40] aus $NaPPh_2$ und den entsprechenden α,ω-Dichloralkanen in THF/Toluol.

$$NaPPh_2 + Cl(CH_2)_nCl \xrightarrow[-\,40^{\circ}C]{THF/Toluol} Ph_2P(CH_2)_nCl + NaCl \quad (1)$$

Bei Lagerung erstarrt das als zähflüssiges Öl anfallende $Ph_2P(CH_2)_nCl$ wachsartig.

Die bei den schon bekannten Liganden[32,40] beobachtete hohe Oxidationsempfindlichkeit tritt bei denjenigen mit n = 5 und 6 in den Hintergrund. Auch die gezielte Oxidation mit Luftsauerstoff oder H_2O_2 gelingt nicht. Bezüglich weiterer Eigenschaften und spektroskopischer Daten wird

die homologe Reihe $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 1 - 4)[32,40] indessen sinnvoll ergänzt (vgl. Tab. 1, 4 und 5). Im Massenspektrum von $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6) (vgl. Tab. 1) wird zunächst das Halogen eliminiert und dann die Alkylkette sukzessiv abgebaut. Schließlich folgen charakteristische Bruchstücke der Ph_2P-Gruppe.

Tab. 1. Massenspektren von $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6); Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C (m/e, Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit I = 100%)

Fragment m/e	n = 5	Fragment m/e	n = 6
$[Ph_2P(CH_2)_5Cl]^+$	290[a] (4)	$[Ph_2P(CH_2)_6Cl]^+$	304[a] (2)
$[Ph_2P(CH_2)_5]^+$	255 (100)	$[Ph_2P(CH_2)_6]^+$	269 (62)
$[Ph_2P(CH_2)_4]^+$	241 (2)	$[Ph_2P(CH_2)_5]^+$	255 (2)
$[Ph_2P(CH_2)_2]^+$	213 (4)	$[Ph_2P(CH_2)_4]^+$	241 (2)
$[Ph_2PCH_2]^+$	199 (15)	$[Ph_2P(CH_2)_2]^+$	213 (2)
$[Ph_2P]^+$	185 (7)	$[Ph_2PCH_2]^+$	199 (18)
$[(C_6H_4)_2P]^+$	183 (18)	$[Ph_2P]^+$	185 (6)
$[(C_6H_4)_2]^+$	152 (4)	$[(C_6H_4)_2P]^+$	183 (14)
$[PhPCH_2]^+$	121 (4)	$[(C_6H_4)_2]^+$	152 (3)
$[PhP]^+$	108 (10)	$[PhPCH_2CH]^+$	133 (14)
		$[PhP]^+$	108 (15)

a) bez. auf ^{35}Cl.

Bei der Einwirkung dieser Phosphane auf $BrM(CO)_5$ (M = Mn, Re) läßt sich leicht je ein CO-Molekül durch $Ph_2P(CH_2)_nCl$ ersetzen[32,34].

$$BrM(CO)_5 + Ph_2P(CH_2)_nCl \xrightarrow[-\ CO]{C_6H_{12}} Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl \quad (2)$$

M = Re: n = 1, 5, 6

M = Mn: n = 5, 6

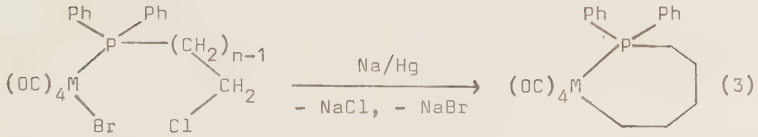
Der neu eintretende Ligand greift bei der Substitution stets in cis-Stellung zum Halogen an, was für die beabsichtigte Cyclisierung von entscheidender Bedeutung ist.

Die nach Gl.(2) gewonnenen Substitutionsverbindungen $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ sind bei Raumtemperatur in unpolaren organischen Solventien wie n-Hexan schwer löslich. Die Schmelzpunkte nehmen mit steigendem n ab. Das nicht in Substanz isolierte Chlormethyldiphenylphosphan[40] konnte auch am Rhenium als Metallkomplex stabilisiert werden.

2. Darstellung und Eigenschaften höhergliedriger Mangana- und Rhenacycloalkane $(OC)_4M\overline{PPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 5) durch reduktive Cycloeliminierung von $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn, Re; n = 5, 6) mit Natriumamalgam

Ausgehend von den Substitutionsverbindungen des Mangans und Rheniums gelingt die reduktive Cycloeliminierung mit

Natriumamalgam oder aktiviertem Zink[43] in Ausbeuten bis zu 15% nur für n = 5.



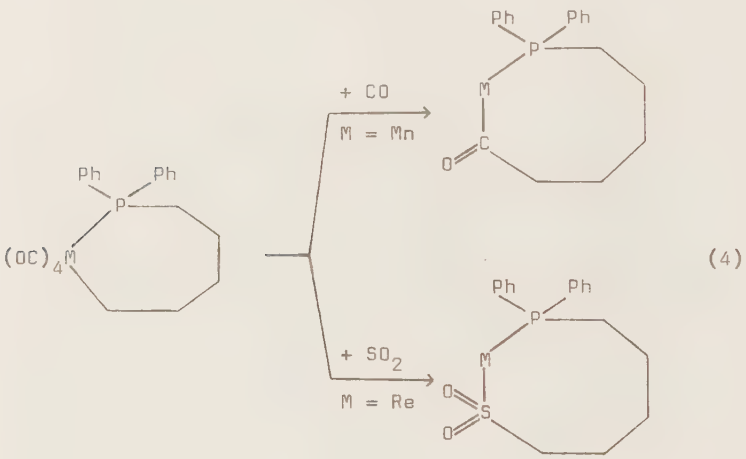
(3)

n = 5, 6 M = Mn, Re

Das Phosphamanganacyclooctan $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_6}$ konnte nur in Spuren IR-spektroskopisch an Hand der typischen CO-Valenzschwingungen (n-Hexan: 2055 m-st, 1985 st, 1967 sst, 1942 st) nachgewiesen werden. Beide farblosen Metallacycloheptane sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff über mehrere Tage hinweg stabil und lösen sich leicht in unpolaren organischen Solventien, in denen sie sich im Verlauf einiger Stunden zersetzen. Das schon bekannte Manganacyclopentan und -hexan $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4)[32] entsteht in Ausbeuten von ca. 90 bzw. 70%. Der Grund für das Mißlingen der Synthese entsprechender Cyclooctane bei Mangan und Rhenium dürfte in erster Linie auf die geringere Wahrscheinlichkeit der für die reduktive Cyclisierung erforderlichen unmittelbaren Nachbarschaft der beiden Halogenatome in den Substitutionsverbindungen $Br(OC)_4M-PPh_2(CH_2)_nCl$ zurückzuführen sein. Thermodynamische Gesichtspunkte spielen wahrscheinlich keine Rolle.

3. Insertionsreaktionen mit CO und SO_2

Die Reaktivität der jeweiligen M-C-Funktion zeigt sich in Insertionsreaktionen, an denen Kohlenmonoxid bzw. Schwefeldioxid beteiligt sind.



(4)

Die farblosen, thermisch recht stabilen, ringerweiterten, cyclischen Acyl- und Sulfinato-Komplexe lösen sich ausreichend nur in polaren organischen Solventien. Die Manganverbindung zersetzt sich an der Luft rasch.

In die Re-C-Bindung läßt sich, unabhängig von der Ringgröße, prinzipiell kein CO, sondern nur SO_2 einschieben. Das Manganacyclopropan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$ [31] nimmt weder CO noch SO_2 auf. Hierfür sind in erster Linie elektronische

Gründe verantwortlich. Die Tatsache, daß sich die Mn-C-σ-Bindung im Vierring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ [32] bereits bei 50°C drucklos mit CO spalten läßt[35], ist vor allem auf die thermodynamische Begünstigung der resultierenden fünfgliedrigen, cyclischen Acylverbindung und in geringerem Maße auch auf die Ringspannung[61] des Eduktes zurückzuführen. Ab einer Ringgröße von fünf verlaufen beim Mangan CO-Insertionen unter nahezu identischen Bedingungen und erfordern Druck und höhere Temperatur. Mit SO_2 reagieren die Metallacyclen von Mangan und Rhenium durchweg bereits bei -40°C[34-36]. Ausnahme stellt der oben genannte Dreiring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$ dar.

4. Diskussion und Vergleich spektroskopischer Daten

Aus den elektronenstoßinduzierten Massenspektren (vgl. Tab. 2) ergibt sich die Zusammensetzung von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re). Für M = Mn beobachtet man ausgehend vom Molekülpeak schrittweise CO-Austritt mit anschließender Fragmentierung des C-Gerüstes. Für M = Re erfolgt der Abbau in umgekehrter Reihenfolge, was der erschwerten Substituierbarkeit von CO in Carbonylrhenium-Verbindungen entspricht. Ein Molekülpeak für $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ tritt nur im Felddesorptions-Massenspektrum auf. Die Verbindung $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ zeigt wegen der leichten Abspaltung eines CO-Moleküls als Peak höchster Masse nur einen solchen des $[M - CO]^+$-Bruchstücks. Der weitere Abbau ist mit dem

des Manganacycloheptans nahezu identisch.

In den IR-Spektren (vgl. Tab. 3 sowie Abbn. 1, 2 und 3) der Substitutionsverbindungen und siebengliedrigen Metallacyclen, einschließlich deren Einschiebungsprodukte, erkennt man im 5μm-Bereich je vier für cis-ständige CO-Liganden charakteristische, scharfe Absorptionen. Der Einbau der elektronenziehenden CO- bzw. SO_2-Moleküle bewirkt eine Verschiebung von $\nu(C{\equiv}O)$ nach höheren Wellenzahlen. Während sich $\nu(\rangle C{=}O)$ im Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}CO$ durch seine langwellige Lage bei 1613 cm^{-1} zu erkennen gibt, erscheinen die Banden für die symmetrische und antisymmetrische SO_2-Valenzschwingung im Spektrum des cyclischen Sulfinats im typischen Erwartungsbereich für S-gebundene Spezies[23,33-35].

Infolge ähnlicher chemischer Verschiebungen der Methylenprotonen sind in den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 4) der Liganden, Substitutionsverbindungen und Heterocyclen nur wenig aufgelöste Multipletts erkennbar. Ausnahmen stellen die chlorbenachbarten CH_2-Protonen in den Liganden und den zur reduktiven Cyclisierung verwendeten Edukten dar, die durch Kopplung mit den benachbarten Protonen ein Triplett ergeben. Die P-gebundenen Methylenprotonen führen durch zusätzliche ^{31}P-Kopplung in den Spektren der siebengliedrigen Heterocyclen zu je einem Dublett von Tripletts, in den genannten Edukten und dem Cyclooctanon hingegen wegen Kopplungskonstanten gleicher Größenordnung zu einem Pseudoquartett.

In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (vgl. Tab. 5) zeigen die Liganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ und Komplexe $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mn, Re; n = 1 - 6), mit Ausnahme für n = 1, innerhalb der gleichen Serie keine merklichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Signale. Bei den Verbindungen mit nur einer Methylengruppe (n = 1) macht sich das einen -I-Effekt ausübende Chlor in einer Tieffeldverschiebung von δ ca. 10 ppm bemerkbar. Vergleicht man die ^{31}P-Daten der geradzahligen Ringglieder in den Manganacycloalkanen einschließlich deren CO-Einschiebungsprodukte miteinander, so stellt man ein Alternieren der Werte ab einer Ringgröße von vier fest, wie dies auch bei anderen P-haltigen Heterocyclen mit Übergangsmetallen[62,63] beobachtet wird. Innerhalb der geradzahligen und ungeradzahligen Glieder ist eine schrittweise Verschiebung der Signale nach tieferem Feld feststellbar. Bei den Rhenacycloalkanen weist der Vertreter mit n = 5 eine ungewöhnliche Hochfeldverschiebung auf, für die eine Erklärung noch aussteht. Die Verbindung stimmt in den anderen spektroskopischen Daten mit der entsprechenden Manganverbindung gut überein. Die Abhängigkeit der Lage des Signals vom Lösungsmittel wurde überprüft (vgl. Tab. 5). Eine gewisse Nivellierung der ^{31}P-Werte bahnt sich vor allem bei den höhergliedrigen cyclischen Sulfinato-Komplexen beider Metalle an.

Tab. 2. Massenspektren der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ M = Mn(I), Re(II) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ (III); Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C (m/e, Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit I = 100%)

Fragment m/e	I	II[a)]	III
$[M]^+$	422 (4)	554 (19)	
$[M - C_2H_6]^+$		524 (12)	
$[M - C_4H_{10}]^+$		496 (52)	
$[M - C_5H_{10}]^+$		484 (100)	
$[M - CO]^+$	394 (4)		422 (5)
$[M - C_5H_{10} - CO]^+$		456 (68)	
$[M - 2\ CO]^+$	366 (8)		394 (10)
$[M - C_5H_{10} - 2\ CO]^+$		428 (55)	
$[M - 3\ CO]^+$	338 (16)		366 (11)
$[M - 4\ CO]^+$	310 (100)		338 (21)
$[M - C_5H_{10} - 4\ CO]^+$		372 (29)	
$[M - 5\ CO]^+$			310 (100)
$[M - 4\ CO - C_2H_4]^+$	282 (18)		
$[M - 5\ CO - C_2H_4]^+$			282 (17)
$[M - 4\ CO - C_4H_8]^+$	254 (50)		
$[M - 5\ CO - C_4H_8]^+$			254 (60)
$[M - 4\ CO - C_5H_{10}]^+$	240 (8)		
$[M - 5\ CO - C_5H_{10}]^+$			240 (25)

a) bez. auf ^{187}Re.

Tab. 3. Einige charakteristische Schwingungen in den IR-Spektren (cm^{-1}) der Komplexe $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ und der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 1, 5, 6), sowie $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ und $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$

Verbindungen	ν(C≡O)					
$Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5Cl$ [a]	2091 st	2026 st-sst	2008 sst	1960 st		
$Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_6Cl$ [a]	2090 st	2026 st-sst	2008 sst	1960 st		
$Br(OC)_4RePPh_2CH_2Cl$ [a]	2110 m-st	2026 st-sst	2010 sst	1954 st		
$Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5Cl$ [a]	2108 m-st	2023 st-sst	2005 sst	1947 st		
$Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_6Cl$ [a]	2108 m-st	2024 st-sst	2006 sst	1948 st		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$ [b]	2056 st	1984 st	1968 sst	1943 st-sst		
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$ [b]	2076 m-st	1990 st	1975 sst	1942 st-sst		
					ν(⊃C=O)	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ [a]	2067 m-st	1999 st-sst	1967 sch	1956 sst	1613 m	
					ν_{as} (SO_2)	ν_s (SO_2) [d]
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ [c]	2112 m-st	2034 st	2006 sst	1987 st-sst	1168 m	1035 m

a) CCl_4. b) n-Hexan. c) CH_3CN. d) KBr.

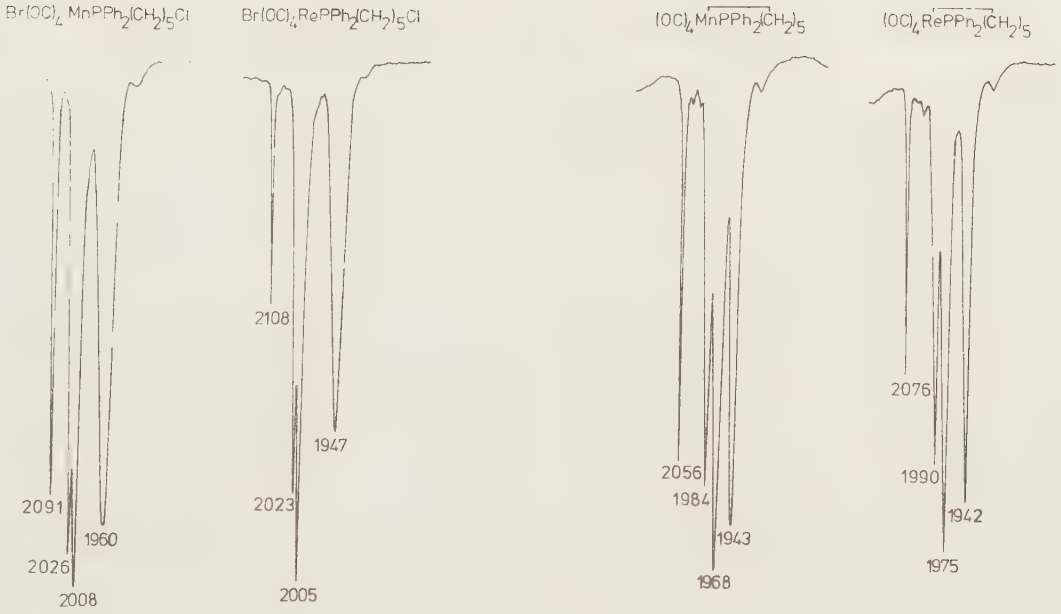


Abb. 1. C≡O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_5Cl$ (in CCl_4) und $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (in n-Hexan) (M = Mn, Re)

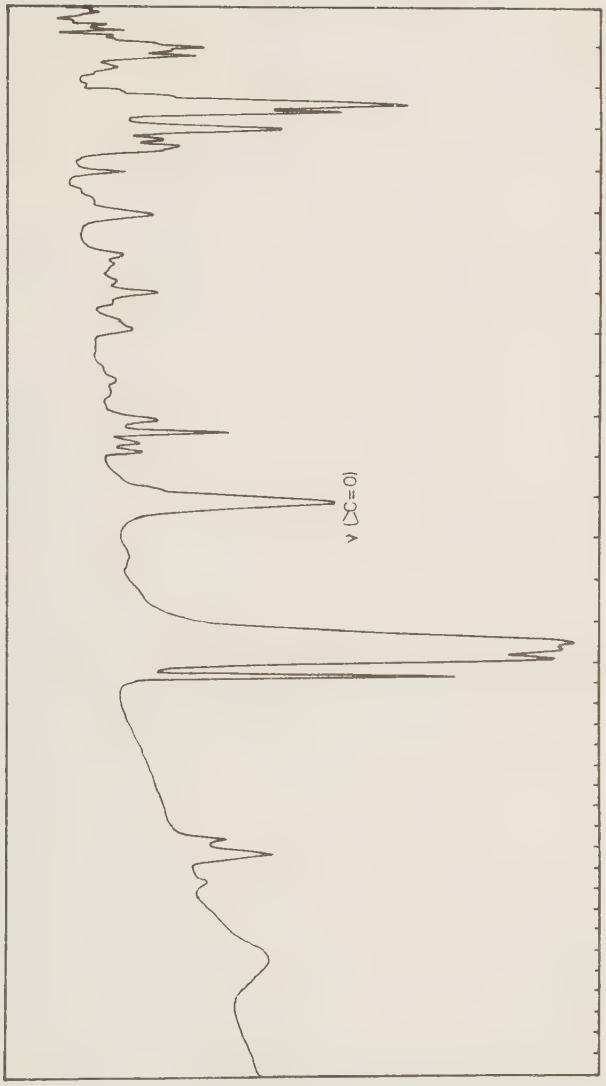


Abb. 2. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}CO$ (in KBr) im Bereich 400-4000 cm^{-1}

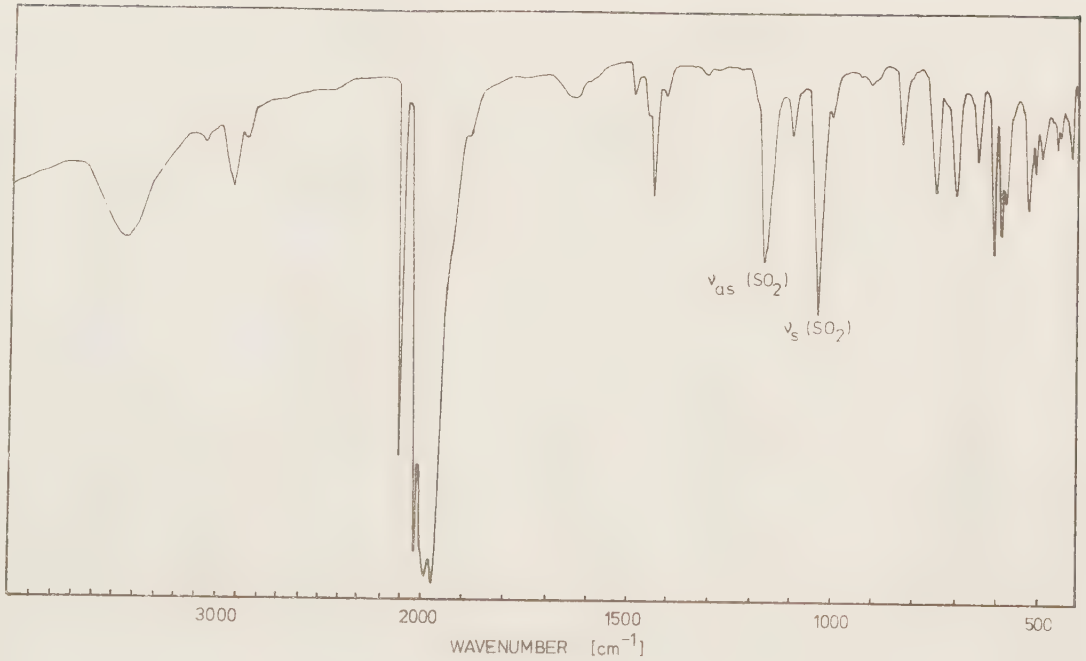


Abb. 3. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ (in KBr) im Bereich 400-4000 cm^{-1}

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Liganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$, Substitutionsverbindungen $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$, Metallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}(CH_2)_5$ (M = Mn, Re; n = 5, 6) sowie der Insertionsverbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ und $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$Ph_2P(CH_2)_5Cl$	1,42-2,15 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	3,47 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,3$
	7,23-7,48 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Ph_2P(CH_2)_6Cl$	1,14-2,20 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	3,49 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,4$
	7,27-7,49 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5Cl$	1,26-1,68 (m)	$PCH_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	2,67 (q)	PCH_2	$^2J_{HP} \approx {}^3J_{HH} \approx 8$
	3,42 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,0$
	7,51-7,67 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung Tab. 4.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_6Cl$	1,10-1,84 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,66 (q)	PCH_2	$^2J_{HP} \approx {}^3J_{HH} \approx 8$
	3,45 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,0$
	7,51-7,66 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5Cl$	1,10-1,86 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,66 (q)	PCH_2	$^2J_{HP} \approx {}^3J_{HH} \approx 8$
	3,43 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,0$
	7,46-7,76 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_6Cl$	1,10-1,85 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,69 (q)	PCH_2	$^2J_{HP} \approx {}^3J_{HH} \approx 8$
	3,46 (t)	CH_2Cl	$^3J_{HH} = 6,2$
	7,35-7,73 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung Tab. 4.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$	1,05-2,28 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,73 (d,t)	PCH_2	$^2J_{HP} = 9,7$; $^3J_{HH} = 7,9$
	7,37-7,59 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$	1,06-2,37 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,87 (d,t)	PCH_2	$^2J_{HP} = 9,5$; $^3J_{HH} = 6,5$
	7,36-7,67 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$	0,84-1,66 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,34 (q)	PCH_2	$^2J_{HP} \approx {}^3J_{HH} \approx 8$
	3,0 (t)	$C(O)CH_2$	$^3J_{HH} = 5,8$
	7,37-7,72	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$	1,44-1,87 (m)	$PCH_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_2$	
	2,0-2,40 (m)	PCH_2	
	3,10 (t)	SO_2CH_2	

Tab. 5. Vergleichende Übersicht von $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$, der Komplexe $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ sowie der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$, $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ und $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mn, Re; n = 1 - 6)

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)					
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
$Ph_2P(CH_2)_nCl$ [a]	-9,6[40]	-20,0[40]	-17,5[40]	-17,1[32]	-16,3	-16,1
$Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_nCl$ [a]	45,4[32]	36,1[32]	38,1[32]	37,1[32]	37,5	38,7
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ [a]	13,0[31]	32,3[32]	84,2[32]	44,8[32]	91,3	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCO}$ [a]		82,5[35]	44,6[35]		46,9[b]	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ [a]		88,7[35]	30,8[35]	45,8[35]		
$Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_nCl$ [a]	1,9	-9,5[32]	-6,3[32]	-5,7[32]	-5,7	-5,6
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_n}$ [a]		8,3[32]	36,6[32]	11,3[32]	-5,2; -9,0[d]	
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_nSO_2}$ [a]		34,3[35]	-12,7[35]	7,1[35]	4,9[c]	

a) $CHCl_3$. b) CCl_4. c) CH_3COCH_3. d) C_6D_6.

Eine Zuordnung der Signale in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der Metallacycloheptane, dem Manganacyclooctanon und dem cyclischen Sulfinat des Rheniums läßt sich teilweise anhand der Kopplungskonstanten oder typischen chemischen Verschiebungen treffen[64] (vgl. Tab. 6). Die durch diamagnetische Abschirmung hochfeldverschobenen Signale der metallbenachbarten C-Atome in den Metallacyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re) fallen durch Einführung von CO oder SO_2 nach tieferem Feld ab. Wenig unterschiedlich sind die Kopplungskonstanten $^2J_{CP}$ und $^3J_{CP}$ von $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$, so daß eine Zuordnung entfällt.

Tab. 6. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re), $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$ und $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$	8,06 (d) PMnC	$^2J_{CP}$ = 13,8
	25,77 (d) PC	J_{CP} = 23,8
	29,47 (d) PC$\underline{C}$	$^2J_{CP}$ = 5,6
	22,21 (s) } PCC$\underline{C}\underline{C}$C	
	32,83 (s) }	

Fortsetzung Tab. 6.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$	-1,15 (d)	PReC	$^2J_{CP}$ = 9,1
	24,34 (d)	PC	J_{CP} = 29,7
	30,07 (d)	PC$\underline{C}$	$^2J_{CP}$ = 6,8
	22,64 (s) } 33,93 (s) }	PCC$\underline{C}$C$\underline{C}$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}CO$	23,62 (s) } 23,92 (s) }	PCC$\underline{C}$C$\underline{C}$	
	29,61 (d)	PC	J_{CP} = 23,1
	30,91 (d)	PC$\underline{C}$	$^2J_{CP}$ = 14,5
	65,66 (d)	PMnC(O)$\underline{C}$	$^3J_{CP}$ = 2,7
$(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}SO_2$	21,03 (s)	PReS(O_2)C$\underline{C}$	
	22,53 (d) } 24,73 (d) }	PCC$\underline{C}$C	$^2J_{CP}$ oder $^3J_{CP}$ = 2,0 bzw. 1,3
	23,72 (d)	PC	J_{CP} = 16,3
	70,58 (s)	PReS(O_2)C	

5. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ M = Mn(I), Re(II)

Die Moleküle in den Kristallen von $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re) sind analog aufgebaut (vgl. Abbn. 4 und 5). Für

beide nicht isotypen Verbindungen wurde eine identische Numerierung gewählt. Das Ringgerüst der Metallacycloheptane weist eine Wannenkonformation auf. Die Atome C(5), C(6), C(8) und C(9) bilden eine Ausgleichsebene, welche mit den Ebenen C(6), C(7), C(8) und M (M = Mn, Re), P, C(5), C(9) Interplanarwinkel von 53,8° (Mn), 53,5° (Re) bzw. 56,0° (Mn), 56,7° (Re) einschließen. In guter Übereinstimmung befinden sich die Bindungsabstände mit denjenigen der fünf-[32] und sechsgliedrigen[33] Phosphamanganacycloalkane, unterscheiden sich aber signifikant von den niedrigeren drei-[31] und viergliedrigen[32] Homologen (vgl. Tab. 7 und 8), deren P-C-Distanzen deutlich kürzer sind, während der C-C-Abstand im Vierring $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$[32] mit ca. 168 pm ungewöhnlich lang ist. Eine Sonderstellung nimmt in jeder Hinsicht das Manganacyclopropan $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2}$[31] ein. Im Gegensatz zu den höhergliedrigen Ringen sind die trans-ständigen CO-Gruppen (CO_{ax}-Mn-CO_{ax}) praktisch linear, während der Winkel $CO_{äq}$-Mn-$CO_{äq}$ erheblich verkleinert ist. In der Verbindung $(OC)_4\overline{RePPh_2CH_2CH_2}$ ist dieser Trend noch deutlich erkennbar.

Im Gegensatz zu den Bindungslängen weichen die Winkel des Manganacyclopentans von denen des -hexans und -heptans ab. Da größere Ringe mehr Flexibilität der Ringatome zulassen, sind die P-M-C-, M-P-C- und P-C-C-Winkel im Heterocyclus deutlich aufgeweitet (vgl. Tab. 8). Die Metallacycloheptane zeigen also mit den Hexanen größere Ähnlichkeit als mit den Pentanen.

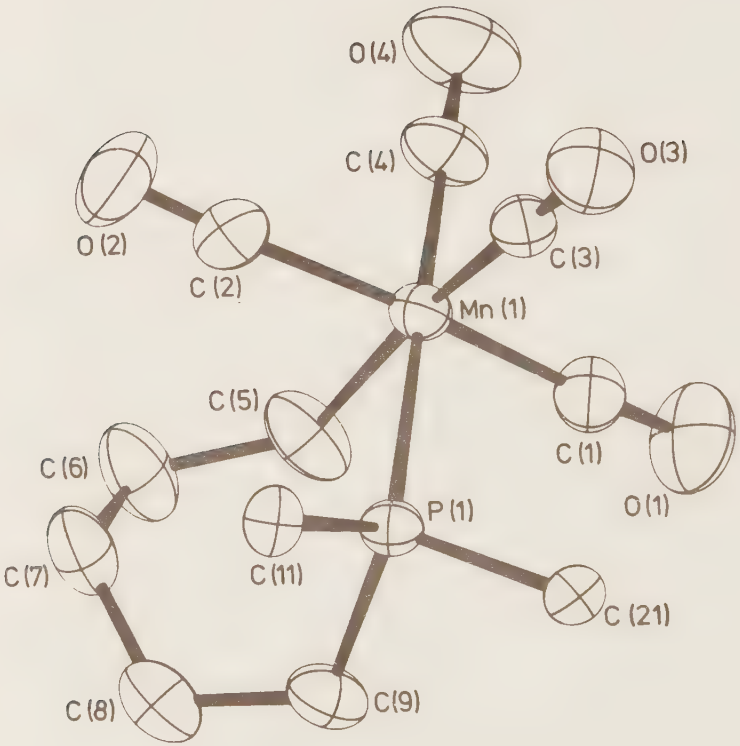


Abb. 4. ORTEP-Bild des Manganacycloheptans $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$ (zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen)

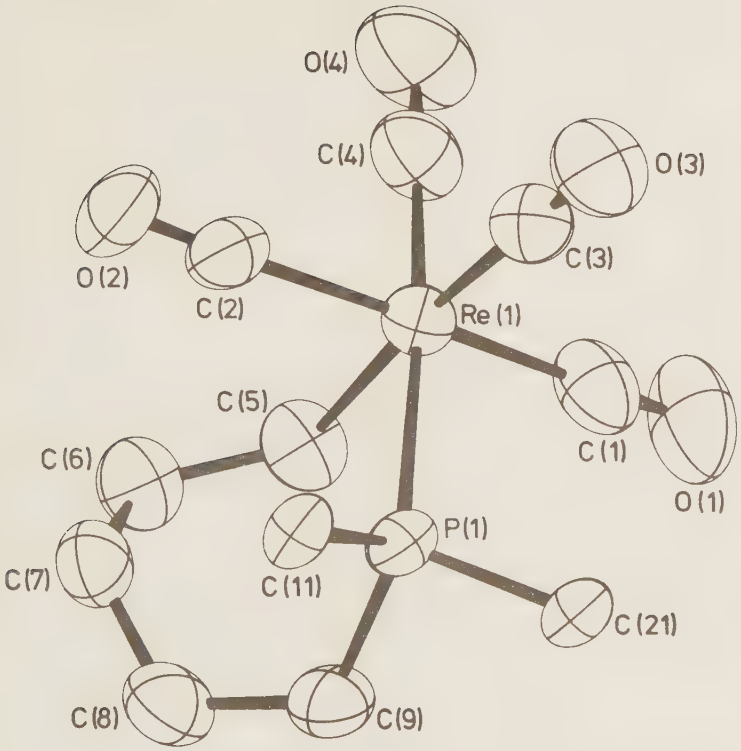


Abb. 5. ORTEP-Bild des Rhenacycloheptans $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$ (zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen)

Tab. 7. Atomabstände (pm) und Winkel (Grad) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$ (I) und $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$ (II) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	(I)	(II)		(I)	(II)
M-P	232,8(2)	246,8(1)	C(1)-O(1)	113,0(9)	111,8(9)
M-C(1)	183,2(7)	199,3(7)	C(2)-O(2)	113,7(9)	112,7(7)
M-C(2)	183,9(7)	199,3(6)	C(3)-O(3)	114,7(6)	114,6(8)
M-C(3)	180,4(5)	195,4(6)	C(4)-O(4)	114,9(10)	115,7(8)
M-C(4)	179,3(7)	192,3(6)	C(5)-C(6)	152,0(12)	154,4(10)
M-C(5)	220,2(5)	227,8(6)	C(6)-C(7)	152,8(13)	151,3(9)
P-C(9)	182,8(6)	182,7(6)	C(7)-C(8)	153,6(9)	148,9(9)
P-C(11)	182,6(7)	181,8(5)	C(8)-C(9)	151,7(10)	153,5(10)
P-C(21)	183,2(5)	183,8(6)			

Fortsetzung Tab. 7.

Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	(I)	(II)		(I)	(II)
P-M-C(1)	90,0(3)	92,5(2)	M-P-C(9)	116,4(2)	115,9(2)
P-M-C(2)	95,4(3)	90,8(2)	M-P-C(11)	119,2(2)	115,8(2)
P-M-C(3)	89,1(2)	91,7(2)	M-P-C(21)	112,5(2)	114,6(2)
P-M-C(4)	176,8(2)	173,5(2)	C(9)-P-C(11)	104,2(3)	106,0(3)
P-M-C(5)	86,9(2)	86,1(1)	C(9)-P-C(21)	101,2(3)	100,6(3)
C(1)-M-C(2)	165,7(3)	172,4(3)	C(11)-P-C(21)	100,8(3)	102,0(3)
C(1)-M-C(3)	95,9(3)	93,1(3)	M-C(1)-O(1)	174,5(7)	175,0(6)
C(1)-M-C(4)	87,8(4)	88,2(3)	M-C(2)-O(2)	174,8(8)	176,9(5)
C(1)-M-C(5)	80,5(3)	82,6(3)	M-C(3)-O(3)	179,3(7)	179,2(6)
C(2)-M-C(3)	97,4(3)	93,6(3)	M-C(4)-O(4)	178,7(7)	178,9(6)
C(2)-M-C(4)	86,3(4)	87,8(3)	M-C(5)-C(6)	121,0(5)	118,9(4)
C(2)-M-C(5)	86,6(3)	90,8(2)	C(5)-C(6)-C(7)	116,5(5)	117,4(5)
C(3)-M-C(4)	93,4(3)	94,8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	115,3(7)	117,3(6)
C(3)-M-C(5)	174,6(3)	175,0(2)	C(7)-C(8)-C(9)	116,9(6)	118,4(5)
C(4)-M-C(5)	90,5(3)	87,6(2)	P-C(9)-C(8)	116,9(4)	118,3(4)

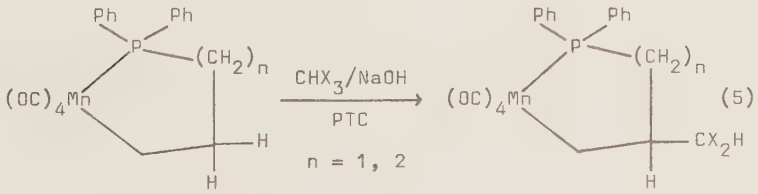
Tab. 8. Vergleich der Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) in den Heterocyclen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn, Re; n = 1 - 6)(auf ganze Zahlen gerundet)

n =	1[31)]	2[32)]	3[32)]	4[33)]	5	5
M =	Mn	Re	Mn	Mn	Mn	Re
Abstände						
M-P	222	243	230	230	233	247
M-C	218	231	216	222	220	228
P-C	175	177	182	183	183	183
Winkel						
P-M-C	47	67	82	91	87	86
M-P-C	65	92	106	114	116	116
M-C-C		98	112	122	121	119
P-C-C		98	107	115	117	118
CO_{ax}-M-CO_{ax}	182	174	167	165	166	172
$CO_{äq}$-M-$CO_{äq}$	102	98	86	92	93	95

II. Dihalocarben-Insertionen in P-haltige Manganacycloalkane

1. Umsetzungen der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4)[32] mit phasentransferkatalytisch erzeugtem Dichlor- und Dibromcarben

Zur in situ Erzeugung von Dihalocarbenen eignen sich verschiedene Methoden[47-55]. Eine Möglichkeit besteht in der Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Haloform durch starke Basen[49,55]. Da bei Umsetzungen derartig gewonnener Carbene mit Carbonylmetall-Verbindungen Basenreaktionen[56-59] eintreten können, wurde die für basenempfindliche organische Substrate anwendbare Phasentransferkatalyse[47,48] gewählt.



(5)

X = Cl, Br

Obwohl die verwendeten fünf- und sechsgliedrigen Edukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4) sowie Produkte $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CX_2H)CH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br) an der Phasengrenze, im Vergleich zum Haloform, nur in geringer

Konzentration vorliegen, läßt sich nicht vermeiden, daß merkliche Anteile davon basisch zersetzt werden[60]. Wie aus spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht, wird das Dihalocarben beim Manganacyclopentan und -hexan unter Bildung der oben genannten Produkte ausschließlich in die β-C-H-Funktion eingeschoben. Dieses Resultat läßt sich mit der auch bei Metallacyclen und Alkylverbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns diskutierten, dirigierenden Wirkung des Metalls[44,45] für die Carbenspezies erklären. Die unterschiedlichen Ausbeuten zwischen insertiertem fünf- und sechsgliedrigem Heterocyclus, bzw. unvollständige Reaktion des Manganacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$[32] auch unter verschärften Bedingungen, dürfte auf konformelle Gründe[17] zurückzuführen sein. Für eine optimale M-C-C-σ-π-Überlappung[44] ist eine M-C-C-H trans-Anordnung[45] Voraussetzung. Diese dürfte nach Betrachtungen am Modell, welches sich auf Röntgenstrukturen stützt beim Sechsring $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$[32] eher erreicht werden, als beim fünfgliedrigen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$. Nicht umgesetztes Manganacyclopentan läßt sich von seinen Insertionsprodukten mit $ICCl_2$ und $ICBr_2$ durch Reversed-Phase-Chromatographie abtrennen.

Versuche zur Hydrolyse der Dihalogenmethylgruppe in $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) mit feuchtem Silberoxid oder methanolischer Alkalilauge sind auch hier, wie in einem anderen Beispiel[65], ohne Erfolg. Reduktion der CX_2H-Funktion mit $K[HB(sec\text{-}Bu)_3]$ verläuft

nicht in die gewünschte Richtung. Mit CH_3MgI findet keine Methylierung statt. Die Reaktivität der M-C-σ-Bindung in $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)}CH_2$ (n = 1, 2) ist durch die Dihalogenmethyl-Gruppe so weit vermindert, daß die unter Ringerweiterung mögliche Einschiebung von CO beim Manganacyclopentan[35] und von SO_2 beim Manganacyclopentan und -hexan[35] nicht mehr gelingt.

2. Diskussion der Massen-, IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

Die Zusammensetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)}CH_2$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) ergibt sich aus den Massenspektren. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ fragmentiert weitgehend analog $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$[32] (vgl. Tab. 9). Ausgehend vom Molekülpeak werden zunächst alle vier CO-Moleküle und anschließend Chlorwasserstoff eliminiert. $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ zeigt im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum keinen Molekülpeak. Aus dem Abbauschema ist jedoch ersichtlich, daß beide Chloratome und ein CO-Molekül gleichzeitig abspalten, darauf folgt der schrittweise Austritt der restlichen CO-Liganden (vgl. Tab. 9). Felddesorptions-Massenspektren liefern den Molekülpeak für $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)}CH_2$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CX_2H)}CH_2$ (X = Cl, Br).

Tab. 9. Massenspektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CCl_2H)CH_2}$ (n = 1, 2) bis m/e = 100; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C (m/e, Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit I = 100%)

Fragment m/e	n = 1 [a]	Fragment m/e	n = 2 [a]
$[M]^+$	476 (2)	$[M - 2\,Cl - CO]^+$	392 (<1)
$[M - 3\,CO]^+$	392 (2)	$[M - 2\,Cl - 2\,CO]^+$	364 (<1)
$[M - 4\,CO]^+$	364 (2)	$[M - 2\,Cl - 3\,CO]^+$	336 (<1)
$[M - 4\,CO - HCl]^+$	328 (3)	$[M - 2\,Cl - 4\,CO]^+$	308 (3)
$[Ph_2PC_4H_6Cl]^+$	274 (10)	$[Ph_2PC_5H_8Cl]^+$	288 (10)
$[Ph_2PC_4H_6]^+$	239 (23)	$[Ph_2PC_5H_8]^+$	253 (74)
$[Ph_2P]^+$	185 (96)	$[Ph_2PC_4H_6]^+$	239 (8)
$[(C_6H_4)_2P]^+$	183 (100)	$[Ph_2PC_3H_4]^+$	225 (50)
$[PhP]^+$	108 (25)	$[Ph_2P]^+$	185 (100)
		$[(C_6H_4)_2P]^+$	183 (80)
		$[PhP]^+$	108 (16)

a) bez. auf ^{35}Cl.

Im 5 µm-Bereich sind die IR-Spektren (vgl. Tab. 10 sowie Abbn. 6 und 7) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) (in n-Hexan) durch je vier intensive CO-Absorptionen gekennzeichnet, welche gegenüber den Edukten $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4) nach höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Tab. 10. Charakteristische C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) (in n-Hexan)

Verbindungen	ν(C≡O)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$	2063 m-st
	1994 st
	1980 sst
	1949 st
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$	2063 m-st
	1995 st
	1980 sst
	1950 st
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$	2062 m-st
	1996 st
	1973 sst
	1950 st
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$	2062 m-st
	1996 st
	1973 sst
	1951 st

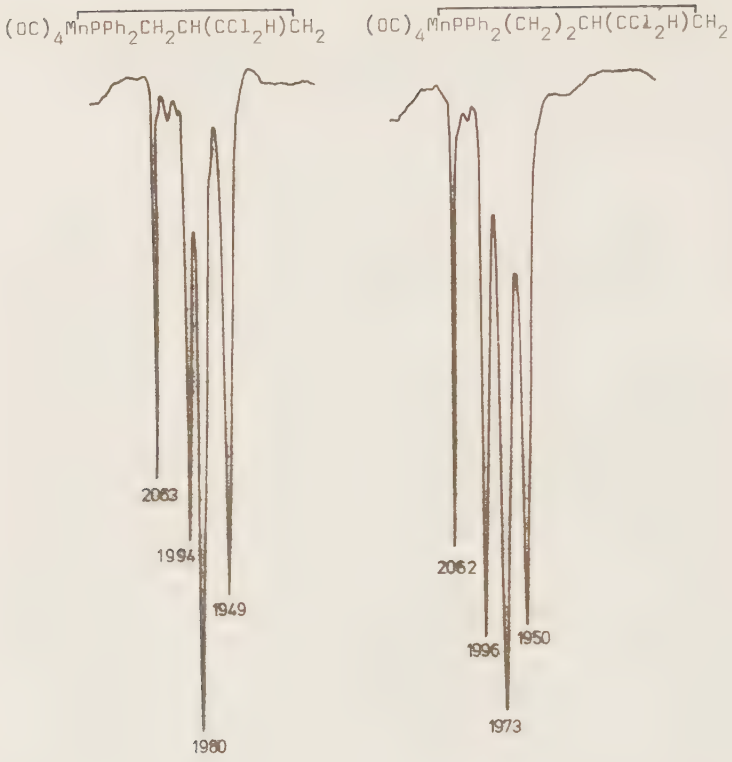


Abb. 6. C≡O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CCl_2H)CH_2}$ (n = 1, 2) (in n-Hexan)

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Einschiebungsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) wird die für Phosphamanganacycloalkane mit ungerader Ringgliederzahl auftretende Tieffeldverschiebung (vgl. Tab. 5), welche auch an anderen P-haltigen Heterocyclen der Übergangsmetalle[62] gefunden wird, nicht mehr in dem Ausmaß beobachtet.

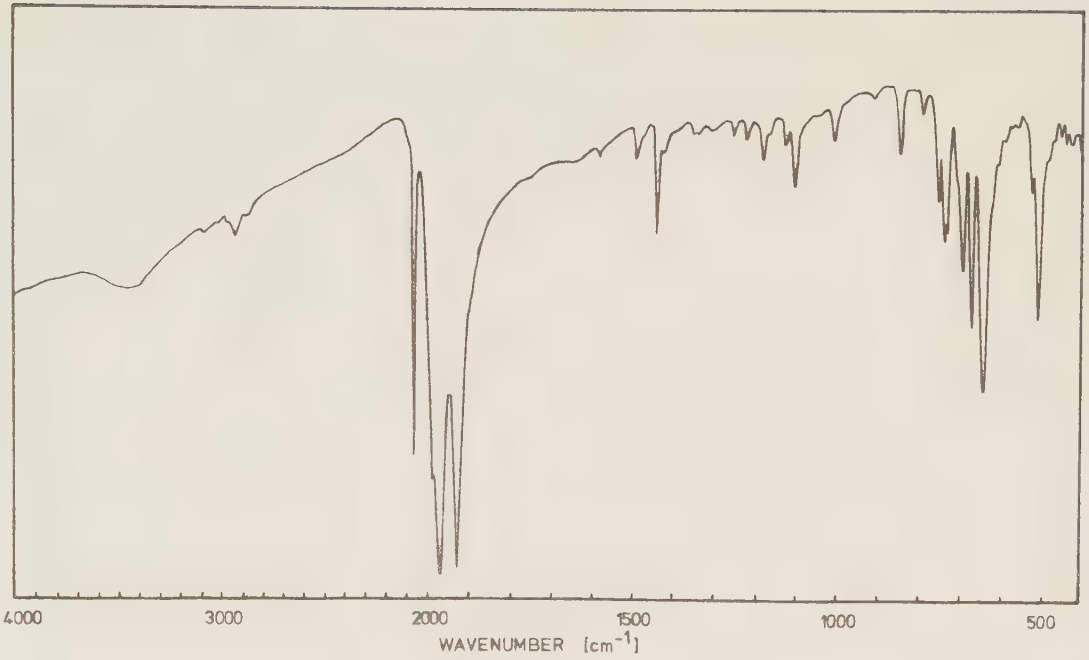


Abb. 7. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in KBr) im Bereich 400-4000 cm^{-1}

3. Diskussion der ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren sowie der sich aus der Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten ergebenden Konformation von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$

Mit Ausnahme der zum Phosphor ß-ständigen C-Atome in den sechsgliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br) sind alle $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Signale in den Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) durch ^{31}P-Kopplung in Dubletts aufgespalten (vgl. Tab. 11 und Abb. 8 - 10). Die C-Atome vergleichbarer Positionen in den beiden Phenylringen (A und B) zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 11 und Abb. 10). Parallele Auswirkungen sind auch im hochfeldvermessenen ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ für die ortho-Protonen feststellbar, das zur besseren Auflösung der bei den fünf- und sechsgliedrigen Metallacyclen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) auftretenden komplizierten Multiplettstrukturen angefertigt wurde (vgl. Tab. 12 und Abbn. 11 - 13). Eine eindeutige Aussage über die Zugehörigkeit der Protonensignale im ^{1}H-NMR-Spektrum zu den entsprechenden Signalen der Kohlenstoffatome im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum kann durch Aufnahme einer zweidimensionalen ^{13}C-^{1}H-Korrelation (vgl. Abb. 14) erfolgen. Unterstützt wird die Festlegung der CH_n-Gruppierungen durch eine DEPT-Pulsfolge, welche die jeweils im aliphatischen C-Gerüst vorhandenen zwei CH_2- und CH-Einheiten unterscheidet (vgl. Abb. 15). Die metallbenachbarte CH_2-

Gruppe, mit ihrer charakteristischen Hochfeldverschiebung im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $\delta(^{13}C) = 14{,}68$ liefert im ^1H-NMR-Spektrum die Signale für H(1) und H(2) mit $\delta(^1H) = 1{,}16$ bzw. 1,24 (vgl. Abb. 14). Besonders deutlich läßt sich der unterschiedliche Charakter der Protonen H(3) und H(4) mit $\delta(^1H) = 2{,}11$ bzw. 3,36 erkennen, welche an C(5) mit $\delta(^{13}C) = 34{,}22$ gebunden sind. Die beiden CH-Gruppen führen zu einer, dem -I-Effekt der beiden Halogenatome entsprechenden Verschiebung nach tiefem Feld. C(4), $\delta(^{13}C) = 54{,}51$, korreliert mit H(4), $\delta(^1H) = 2{,}52$, und C(6), $\delta(^{13}C) = 78{,}78$, mit H(6), $\delta(^1H) = 5{,}90$.

Zur Interpretation der durch H,H- und P,H-Kopplungen hervorgerufenen Aufspaltungsmuster wurde zusätzlich ein COSY-45 Experiment (vgl. Abb. 16) durchgeführt. Die daraus ermittelten Kopplungen sind Tab. 13 zu entnehmen. Das computersimulierte ^1H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$, mit Anpassung durch Iteration, liefert auch die Kopplungskonstanten, welche nicht direkt aus dem gemessenen Spektrum zugänglich sind (vgl. Tab. 14 sowie Abbn. 18 und 19).

Aus der bekannten Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten[66-68] läßt sich die Konformation des Metallacyclopentans $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ in Lösung bestimmen. Aus dem Wert der $^4J_{H(1)H(5)}$ ist ein M-Mechanismus abzuleiten, der die äquatoriale Anordnung von H(1) und H(5) in Form eines M bzw. W induziert[69]. Eine vicinale P,H-Kopplung mit 0 Hz zeigt an, daß H(2) mit der Ebene P-Mn-C(3) einen Winkel von ca. 90° bildet[68]. Wie das Edukt $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$[32]

in fester Form, besitzt auch $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ eine "Briefumschlag-Konformation" mit dem zum Metall β-ständigen CCl_2H-Substituenten in äquatorialer Position (vgl. Abb. 17). Dieser Befund steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchung an $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$.

Tab. 11. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS; Meßfrequenz 20,115 MHz)

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ [a]	14,68 (d) PMnC	$^2J_{CP} = 9,9$
	34,22 (d) PC	$^1J_{CP} = 33,5$
	54,51 (d) PCC	$^2J_{CP} = 21,2$
	78,78 (d) CCl_2	$^3J_{CP} = 24,1$
	129,02 (d) m-C_A	$^3J_{CP} = 12,6$
	129,15 (d) m-C_B	$^3J_{CP} = 12,4$
	130,39 (d) o-C_A	$^2J_{CP} = 10,1$
	131,76 (d) o-C_B	$^2J_{CP} = 10,3$
	130,42 (d) p-C_A	$^4J_{CP} = 2,3$
	130,81 (d) p-C_B	$^4J_{CP} = 2,3$

Fortsetzung Tab. 11.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
	134,41 (d) PC_A	$^1J_{CP} = 42,3$
	135,09 (d) PC_B	$^1J_{CP} = 38,5$
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)}CH_2$	15,70 (d) PMnC	$^2J_{CP} = 10,2$
	35,82 (d) PC	$^1J_{CP} = 33,7$
	55,17 (d) PC$\underline{C}$	$^2J_{CP} = 22,2$
	54,41 (d) CBr_2	$^3J_{CP} = 24,8$
	128,99 (d) m-C_A	$^3J_{CP} = 10,2$
	129,15 (d) m-C_B	$^3J_{CP} = 9,5$
	130,38 (d) o-C_A	$^2J_{CP} = 10,2$
	131,75 (d) o-C_B	$^2J_{CP} = 10,8$
	130,41 (d) p-C_A	$^4J_{CP} = 2,5$
	130,79 (d) p-C_B	$^4J_{CP} = 2,5$
	134,41 (d) PC_A	$^1J_{CP} = 42,6$
	135,13 (d) PC_B	$^1J_{CP} = 38,8$
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$	1,33 (d) PMnC	$^2J_{CP} = 16,3$
	28,32 (d) PC	$^1J_{CP} = 25,1$
	25,81 (s) PC$\underline{C}$	
	51,40 (d) PCC$\underline{C}$	$^3J_{CP} = 5,4$
	81,66 (d) CCl_2	$^4J_{CP} = 3,4$
	128,87 (d) m-C_A	$^3J_{CP} = 9,5$
	128,95 (d) m-C_B	$^3J_{CP} = 9,5$

Fortsetzung Tab. 11.

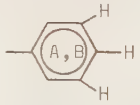
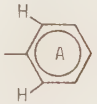
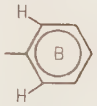
Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
	131,20 (d) o-C_A	$^2J_{CP}$ = 9,5
	132,10 (d) o-C_B	$^2J_{CP}$ = 10,2
	130,34 (d) p-C_A	$^4J_{CP}$ = 2,0
	130,55 (d) p-C_B	$^4J_{CP}$ = 2,0
	135,83 (d) PC_A	$^1J_{CP}$ = 41,0
	136,03 (d) PC_B	$^1J_{CP}$ = 40,0
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$	2,83 (d) PMnC	$^2J_{CP}$ = 16,0
	28,52 (d) PC	$^1J_{CP}$ = 25,3
	27,76 (s) PC<u>C</u>	
	52,41 (d) PCC<u>C</u>	$^3J_{CP}$ = 5,8
	59,41 (d) CBr_2	$^4J_{CP}$ = 3,2
	128,91 (d) m-C_A	$^3J_{CP}$ = 9,7
	128,99 (d) m-C_B	$^3J_{CP}$ = 9,1
	131,24 (d) o-C_A	$^2J_{CP}$ = 9,7
	132,14 (d) o-C_B	$^2J_{CP}$ = 9,7
	130,38 (d) p-C_A	$^4J_{CP}$ = 2,6
	130,59 (d) p-C_B	$^4J_{CP}$ = 1,9
	135,79 (d) PC_A	$^1J_{CP}$ = 41,0
	136,06 (d) PC_B	$^1J_{CP}$ = 40,0

a) Meßfrequenz 75,469 MHz.

Tab. 12. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)CH_2}$ (X = Cl, Br; n = 1, 2) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ [b]	1,16-1,29 (m)	$MnCH_2$	
	1,93-2,66 (m)	PC<u>H</u>(3)H(5)C<u>H</u>(4)	
	3,22-3,55 (m)	PCH(3)<u>H</u>(5)	
	5,90 (dd)	$CCl_2H(6)$	$^3J_{HH} = 3,7$; $^4J_{PH} = 0,8$
	7,35-7,76 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ [c]	1,162 (dddd)	Mn<u>C</u>H(1)H(2)	
	1,241 (dd)	MnCH(1)<u>H</u>(2)	
	2,116 (ddd)	PC<u>H</u>(3)H(5)	Kopplungskonstanten
	2,525 (ddddd)	PCH(3)H(5)C<u>H</u>(4)	vgl. Tab. 14.
	3,360 (dddd)	PCH(3)<u>H</u>(5)	
	5,906 (dd)	$CCl_2H(6)$	

Fortsetzung Tab. 12.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm) Kopplungskonstanten J (Hz)		
	7,37-7,46 (m)		
	7,48-7,57 (m)		
	7,57-7,66 (m)		
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$ [a]	1,16-1,29 (m)	$MnCH_2$	
	1,93-2,66 (m)	$PC\underline{H}(3)H(5)C\underline{H}(4)$	
	3,30-3,61 (m)	$PCH(3)\underline{H}(5)$	
	5,93 (dd)	$CBr_2H(6)$	$^3J_{HH} = 3,1$; $^4J_{PH} = 1,5$
	7,38-7,79 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung Tab. 12.

Verbindungen	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ [b]	0,50-1,05 (m)	$MnCH_2$	
	1,54-2,98 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}(CCl_2H)C\underline{H}_2$	
	5,77 (d)	CCl_2H	$^3J_{HH} = 2,3$
	7,38-7,63 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$ [b]	0,55-0,98 (m)	$MnCH_2$	
	1,53-3,05 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}(CBr_2H)C\underline{H}_2$	
	5,76 (d)	CBr_2H	$^3J_{HH} = 2,1$
	7,36-7,68 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

[a] Meßfrequenz 80 MHz. [b] Meßfrequenz 90 MHz. [c] Meßfrequenz 400 MHz.

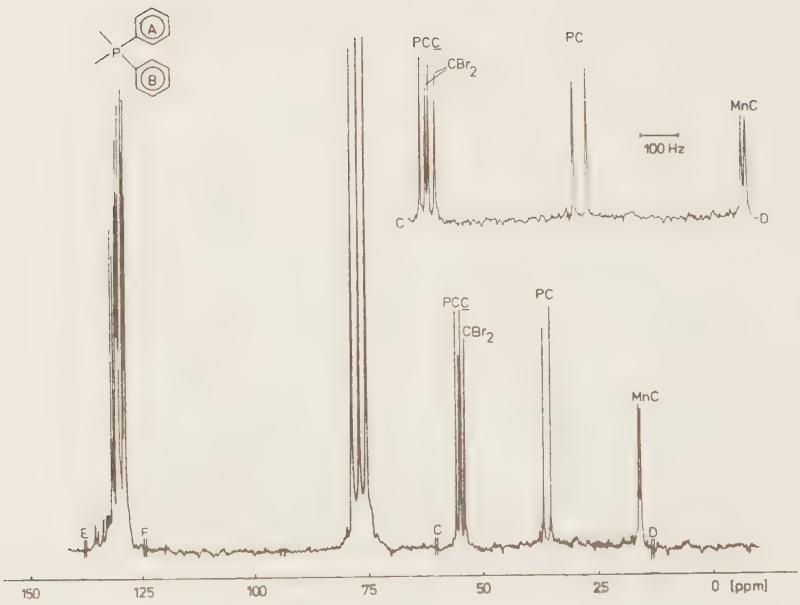


Abb. 3. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$; Meßfrequenz 20,115 MHz)

Tab. 13. Aus COSY-45 Experiment ermittelte Protonenkopplungen

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)
H(1)		1,2		1,4	1,5	
H(2)	2,1			2,4		
H(3)				3,4	3,5	
H(4)	4,1	4,2	4,3		4,5	4,6
H(5)	5,1		5,3	5,4		
H(6)				6,4		

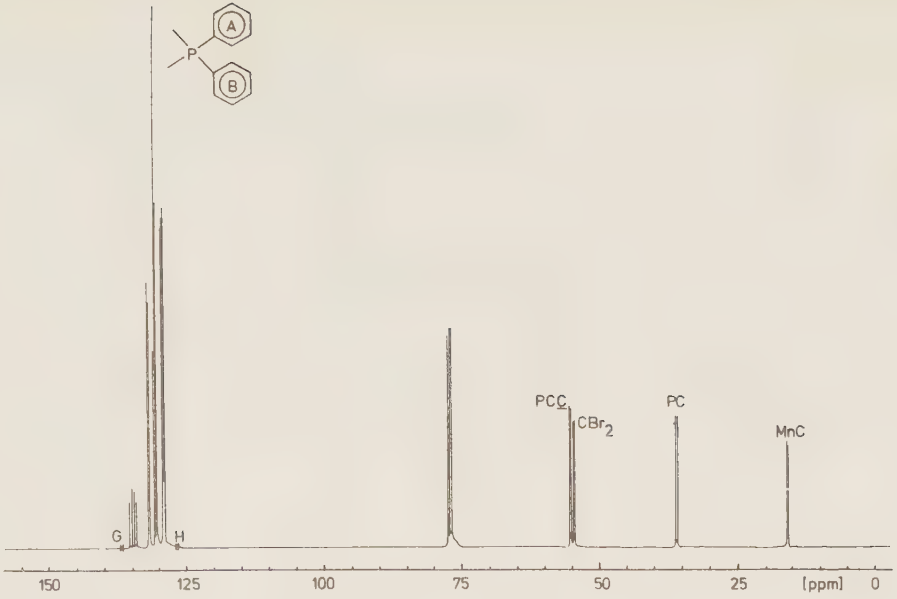


Abb. 9. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$; Meßfrequenz 100,164 MHz)

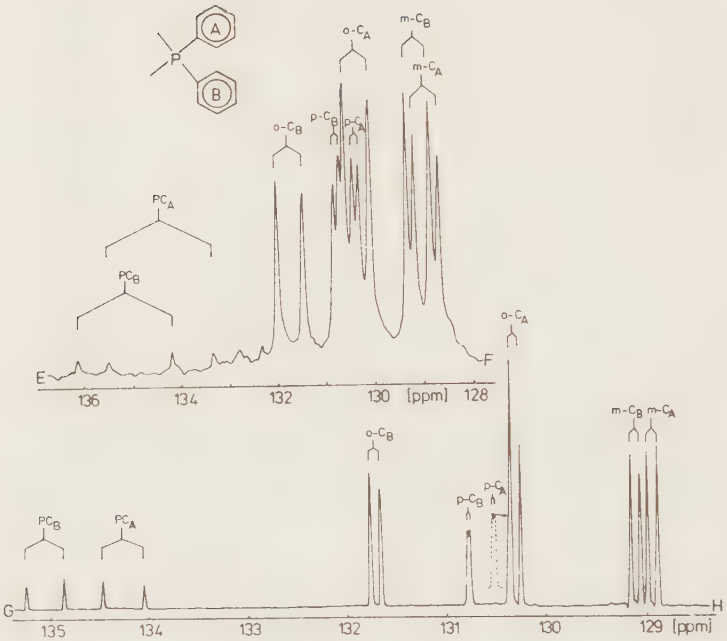


Abb. 10. Ausschnitte aus den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)}CH_2$ (aromatischer Bereich) mit verschiedenen Meßfrequenzen.
Oben: 20,115 MHz. Unten: 100,164 MHz.

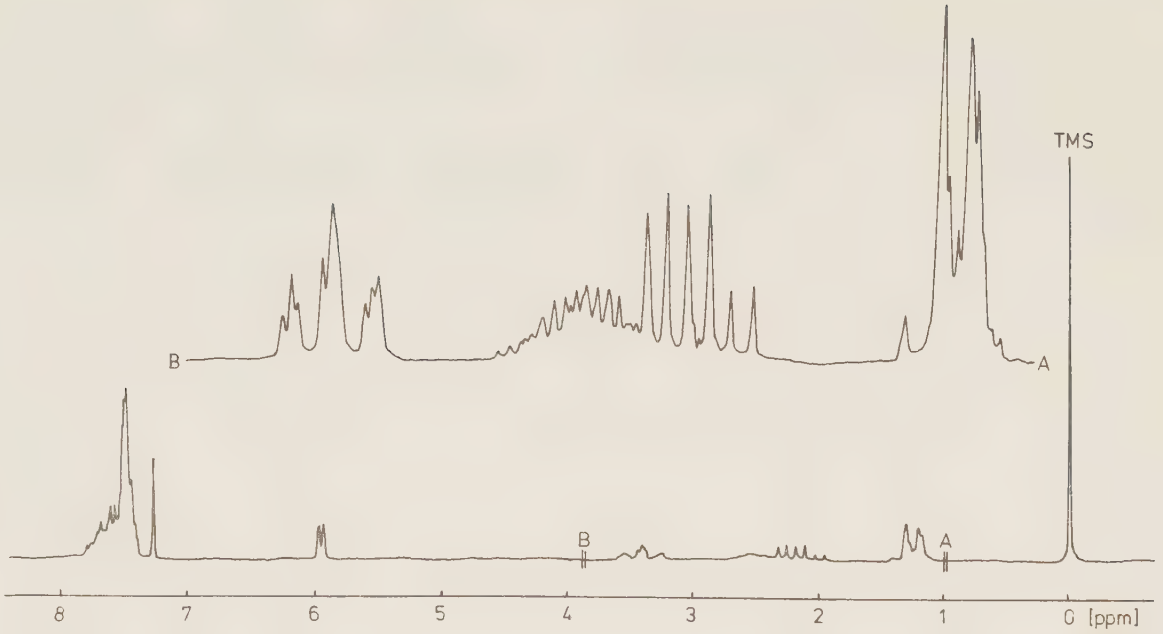


Abb. 11. 90 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$)

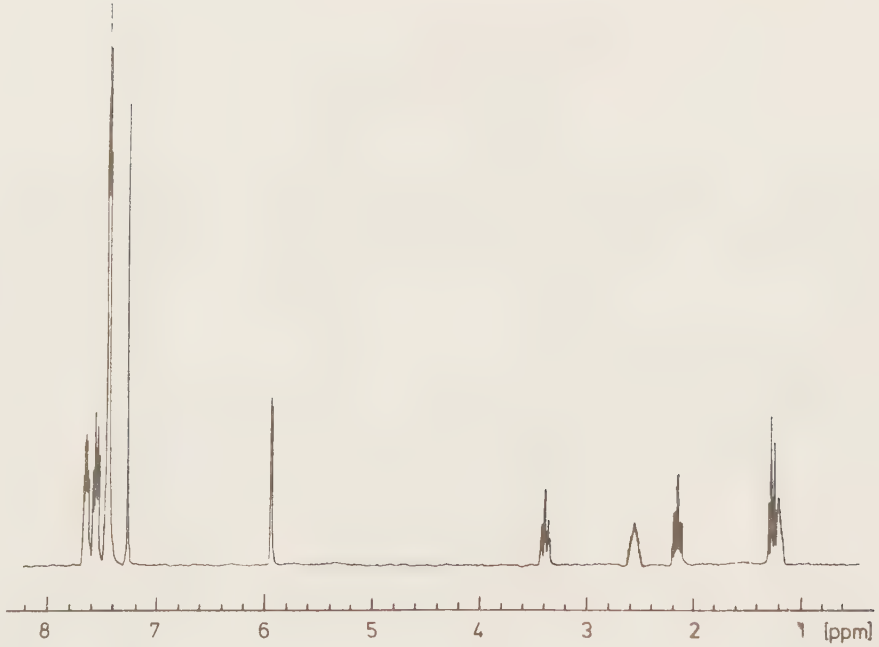


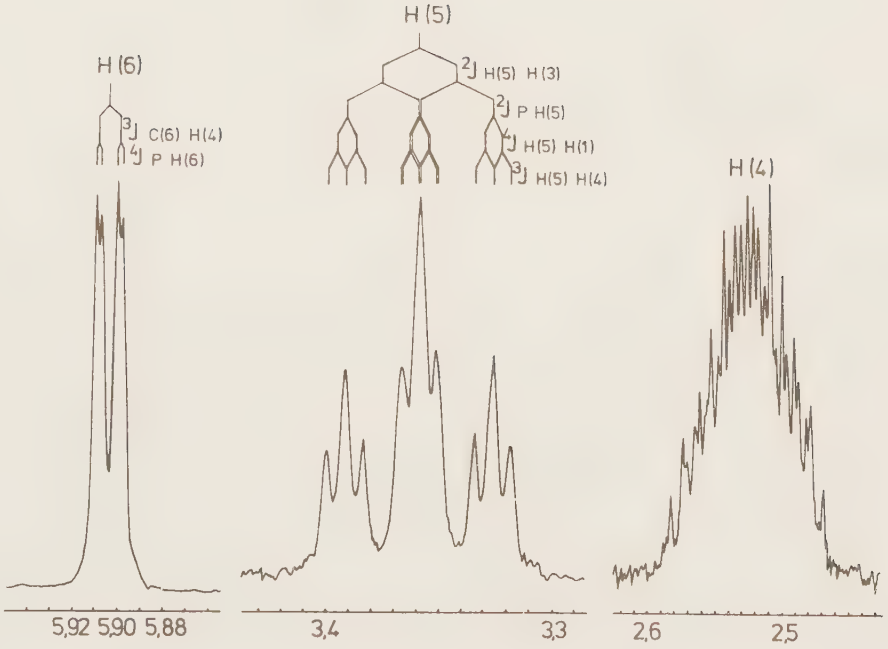
Abb. 12. 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$)

Tab. 14. Durch Iteration erhaltene chemische Verschiebungen ν (Hz) und Kopplungskonstanten (Hz) im ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$

Chemische Verschiebungen ν (Hz)					
H(1)	466,198	H(2)	495,524	H(3)	847,110
H(4)	1010,484	H(5)	1344,105	H(6)	2362,370

Kopplung	Zuordnung[a]	Kopplungskonstante J (Hz)[b]
$^2J_{HH}$	$H(1)_{äq}H(2)_{ax}$	-11,06
	$H(3)_{ax}H(5)_{äq}$	-13,60
$^3J_{HH}$	$H(1)_{äq}H(4)_{ax}$	4,75
	$H(2)_{ax}H(4)_{ax}$	12,42
	$H(3)_{ax}H(4)_{ax}$	13,95
	$H(4)_{ax}H(5)_{äq}$	3,58
	$H(4)_{ax}H(6)$	3,66
$^4J_{HH}$	$H(1)_{äq}H(5)_{äq}$	3,10
$^2J_{PH}$	$PH(3)_{ax}$	(-)6,94
	$PH(5)_{äq}$	(-)12,67
$^3J_{PH}$	$PH(1)_{äq}$	6,17
	$PH(2)_{ax}$	0,0
	$PH(4)_{ax}$	7,13
$^4J_{PH}$	PH(6)	0,83

[a] Bezifferung nach Abb. 17. [b] letzte Dezimalstelle gerundet.


H (6)
3J C(6) H(4)
4J P H(6)
H (5)
2J H(5) H(3)
2J P H(5)
4J H(5) H(1)
3J H(5) H(4)
H (4)
5,92 5,90 5,88
3,4
3,3
2,6
2,5

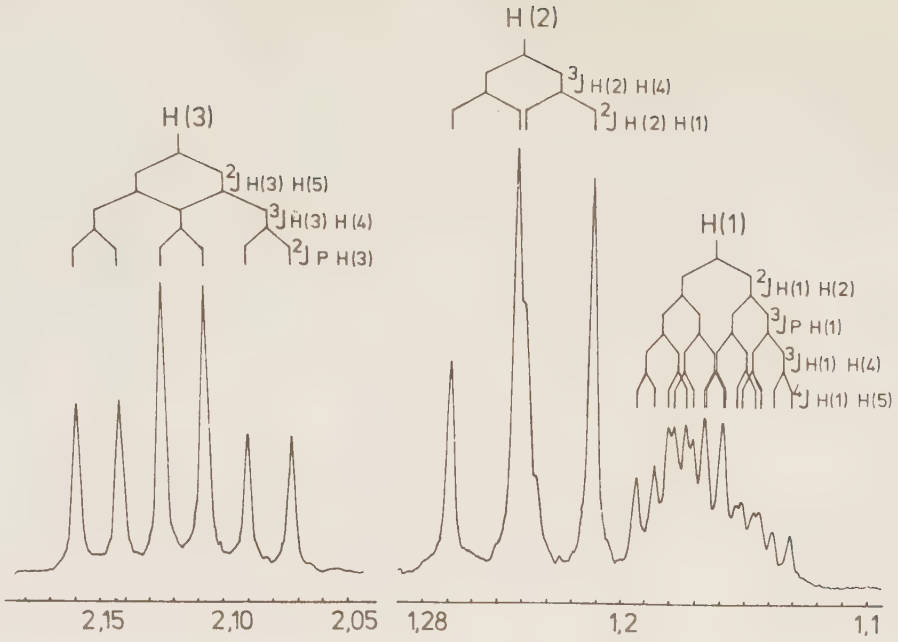


Abb. 13. Multiplettstrukturen mit Kopplungsschema aus dem 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ für die Protonen H(1 - 3) unten und H(4 - 6) oben

Abb. 14. Konturdiagramm der zweidimensionalen ^{13}C-^{1}H-Korrelation von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ im aliphatischen Bereich (in $CDCl_3$; Meßfrequenz 300,132 MHz; 5 mm Dualkopf)

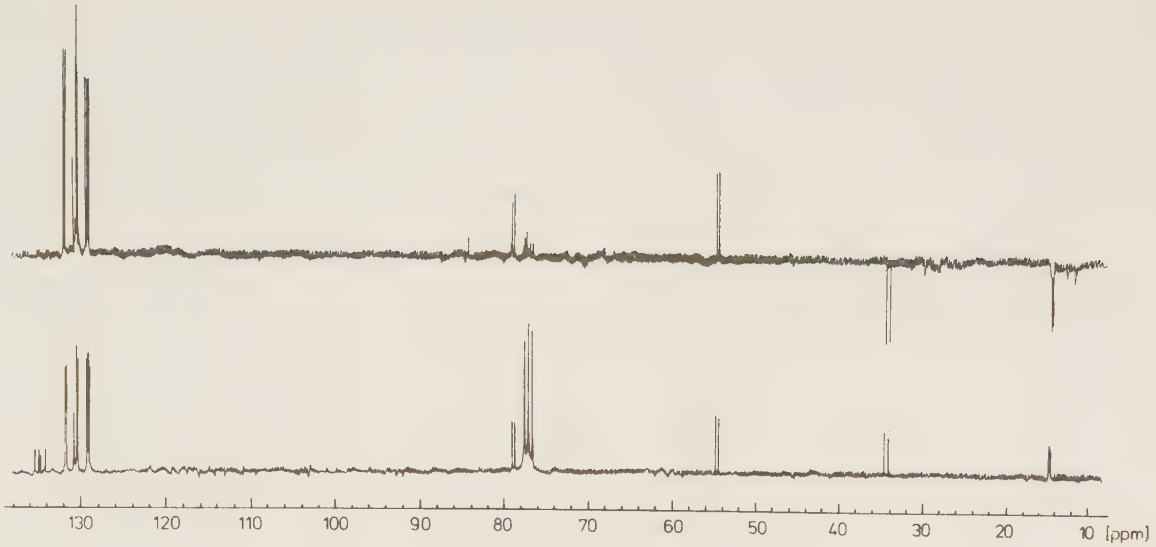


Abb. 15. DEPT-$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (oben) und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (unten) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$; Meßfrequenz 75,469 MHz)

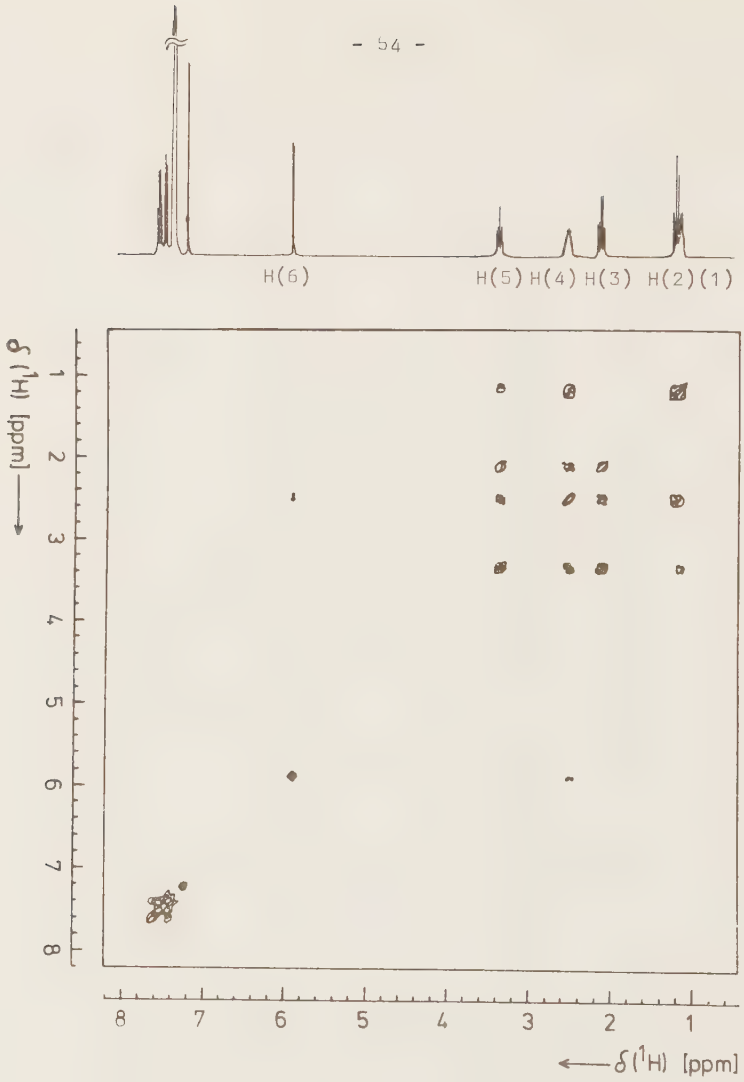


Abb. 11. 400 MHz ^{1}H-Shift-Korrelations-2D-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$). Konturdiagramm des COSY-45 Experiments (256 Experimente à 16 Scans, Transformation mit sine bell window funct.)

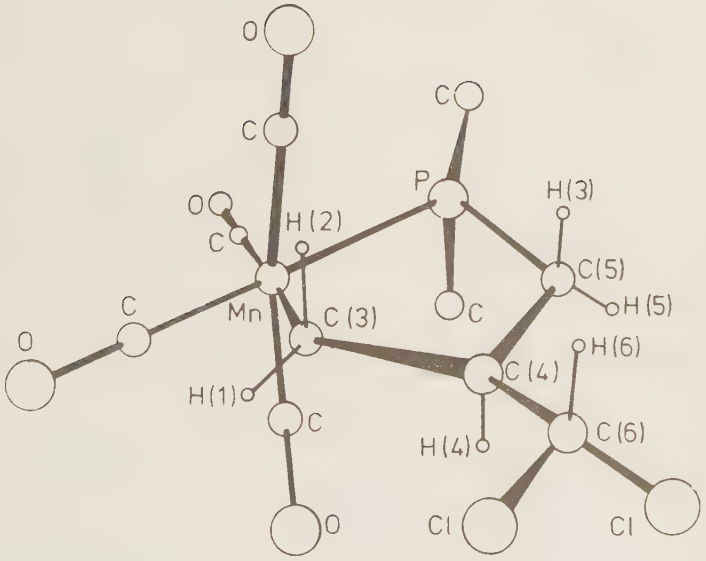
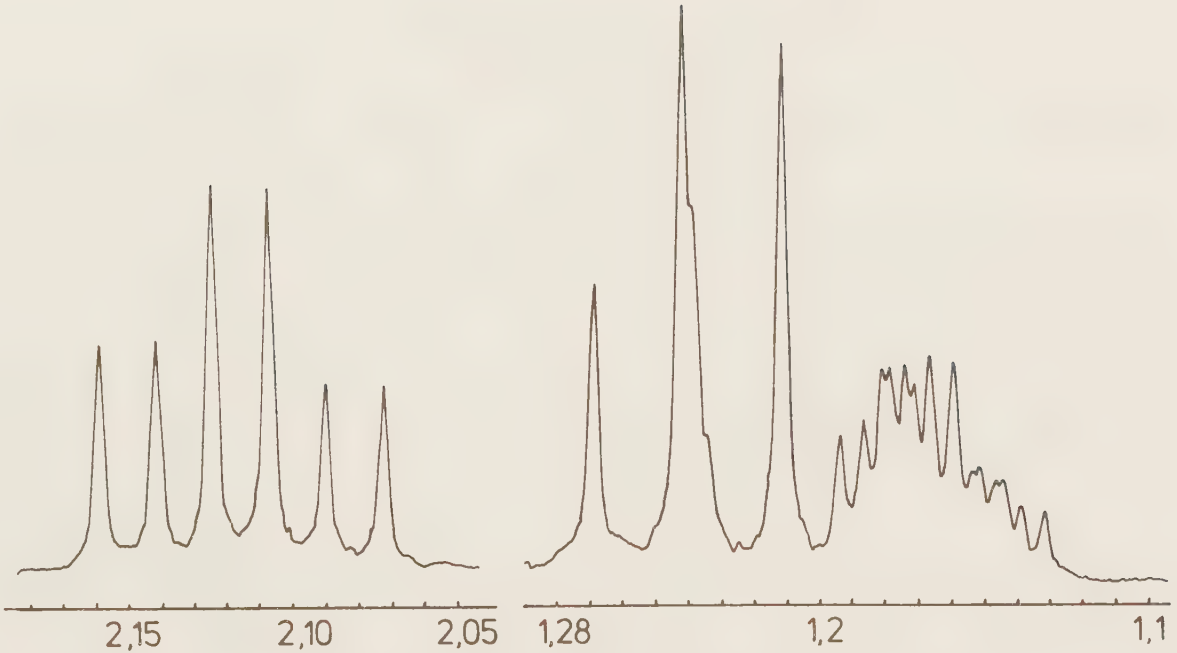


Abb. 17. Modellvorschlag für die "Envelope-Konformation" von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ in Lösung


2,15
2,10
2,05
1,28
1,2
1,1

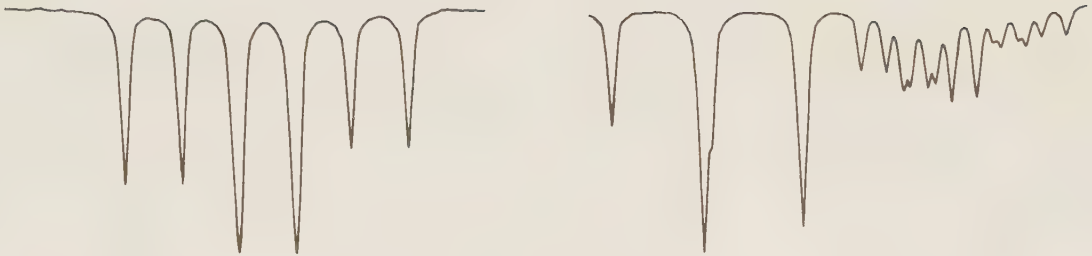
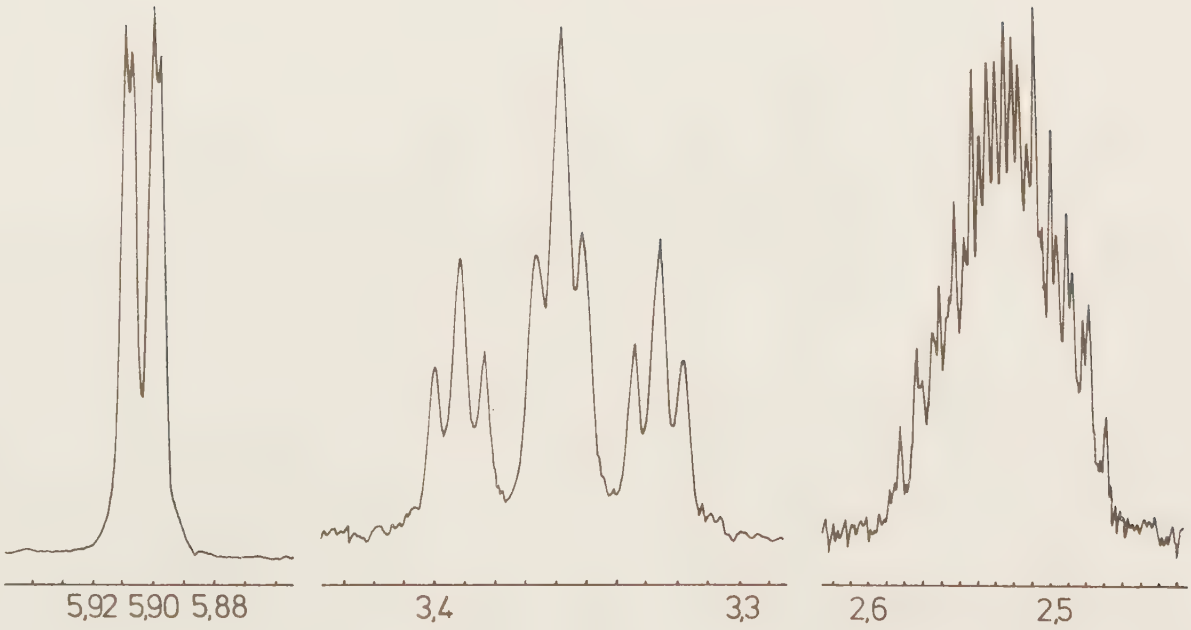


Abb. 18. Multiplettstrukturen der Protonen H(1), H(2) und H(3) (von rechts nach links) im 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$).
Die Abb. zeigt die gemessenen (oben) und die simulierten (unten) Multipletts.


5,92 5,90 5,88
3,4
3,3
2,6
2,5

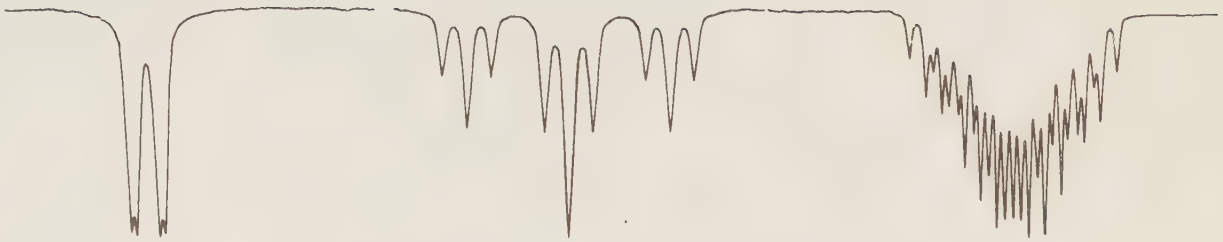


Abb. 19. Multiplettstrukturen der Protonen H(4), H(5) und H(6) (von rechts nach links) im 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in $CDCl_3$). Die Abb. zeigt die gemessenen (oben) und die simulierten (unten) Multipletts.

4. Kristallstruktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$

Aus der Röntgenstrukturanalyse von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ geht ebenfalls hervor, daß sich die CCl_2H-Gruppe erwartungsgemäß in β-Stellung zum Metall befindet und eine äquatoriale Position einnimmt (vgl. Abb. 19). Der Heterocyclus besitzt eine verzerrte Sesselkonformation, die Ebenen Mn, P, C(5) und C(6), C(8), C(9) bilden mit der Ausgleichsebene P, C(5), C(6), C(9) Interplanarwinkel von 36,4° bzw. 58,5°. Mn und C(8) weichen von der besten Ebene der übrigen vier Ringatome um 95 bzw. 70 pm ab. Abstände und Winkel liegen im Bereich vergleichbarer Werte von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$[33] (vgl. Tab. 8 und 15). Innerhalb des Rings von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ sind die Winkel im Vergleich zum Manganacyclopentan $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$[32] etwas aufgeweitet und die trans-ständigen CO-Gruppen mit 168,6° in Richtung zum Heterocyclus abgewinkelt. Die Umgebung von C(7) weicht nicht sehr stark vom Koordinationstetraeder ab.

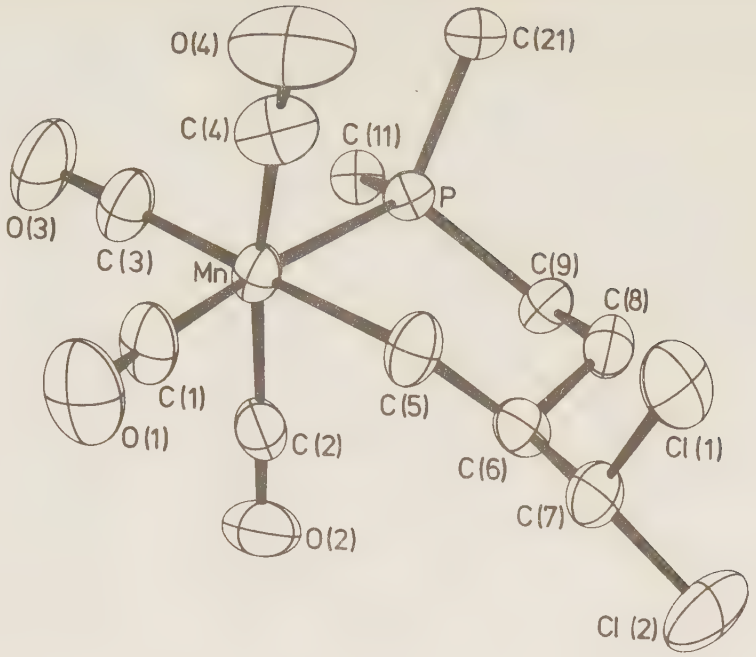


Abb. 20. ORTEP-Bild von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (die Phenylgruppen sind weggelassen)

Tab. 15. Abstände (pm) und Winkel (Grad) von $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn-P	230,3(2)	Cl(2)-C(7)	177,7(7)	C(4)-O(4)	112,9(10)
Mn-C(1)	180,5(7)	P-C(9)	182,2(6)	C(5)-C(6)	152,0(9)
Mn-C(2)	183,2(6)	P-C(11)	183,4(6)	C(6)-C(7)	152,4(9)
Mn-C(3)	181,6(7)	P-C(21)	182,9(6)	C(6)-C(8)	152,4(8)
Mn-C(4)	184,0(7)	C(1)-O(1)	113,9(9)	C(8)-C(9)	152,2(9)
Mn-C(5)	217,8(7)	C(2)-O(2)	112,9(8)		
Cl(1)-C(7)	177,6(7)	C(3)-O(3)	113,1(9)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-Mn-C(1)	174,7(2)	C(3)-Mn-C(4)	96,3(3)	Mn-C(4)-O(4)	176,1(7)
P-Mn-C(2)	88,8(2)	C(3)-Mn-C(5)	178,4(3)	Mn-C(5)-C(6)	121,0(4)
P-Mn-C(3)	92,4(2)	C(4)-Mn-C(5)	82,2(3)	C(5)-C(6)-C(7)	107,6(5)
P-Mn-C(4)	91,8(2)	Mn-P-C(9)	112,4(3)	C(5)-C(6)-C(8)	113,3(5)

Fortsetzung Tab. 15.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-Mn-C(5)	87,8(2)	Mn-P-C(11)	116,0(2)	C(7)-C(6)-C(8)	112,5(5)
C(1)-Mn-C(2)	89,3(3)	Mn-P-C(21)	116,5(2)	Cl(1)-C(7)-Cl(2)	108,2(4)
C(1)-Mn-C(3)	92,7(3)	C(9)-P-C(11)	102,2(3)	Cl(1)-C(7)-C(6)	113,8(4)
C(1)-Mn-C(4)	89,1(3)	C(9)-P-C(21)	106,0(3)	Cl(2)-C(7)-C(6)	112,8(5)
C(1)-Mn-C(5)	87,1(3)	C(11)-P-C(21)	102,1(3)	C(6)-C(8)-C(9)	113,7(5)
C(2)-Mn-C(3)	95,0(3)	Mn-C(1)-O(1)	177,4(6)	P-C(9)-C(8)	115,5(4)
C(2)-Mn-C(4)	168,6(3)	Mn-C(2)-O(2)	176,7(6)		
C(2)-Mn-C(5)	86,5(3)	Mn-C(3)-O(3)	179,0(6)		

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeitsschritte, mit Ausnahme der Carbeneinschiebungsreaktionen und Mitteldruckchromatographie, wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, $LiAlH_4$, P_4O_{10}, Molekularsieb) und N_2-gesättigt, THF und Ether jeweils frisch destilliert. Die Mitteldruckchromatographie-Anlage bestand aus Duramat Dosierpumpe der Fa. CFG, Lobar Fertigsäulen Größe B (325 - 25) LiChroprep Si 60 (40 - 63 µm) und LiChroprep RP-8 (40 - 63 µm) der Fa. Merck, sowie UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA-5 der Fa. Isco.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Metallcarbonyle wurden nach bekannten Hochdrucksynteseverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[70-72]. Einwirkung von Br_2 auf $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Re) führt zu den Bromo(pentacarbonyl)metall-Verbindungen $BrMn(CO)_5$ und $BrRe(CO)_5$[73].

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Elementaranalysengerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. Zur Analyse von Schwefel, Chlor und Brom wurde nach Schöniger aufgeschlossen[74] und Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[75] bzw. Chlor- und Bromwerte durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon ermittelt[76] Die Metallbestimmung erfolgte mit einem Atomabsorptionsspektralphotometer Modell 4000 der Fa. Perkin-Elmer.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 (5µm-Bereich) und Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32,391 MHz). $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80, AM 300 und WM 400 (Meßfrequenzen 20,115, 75,469, 100,164 MHz). ^1H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, HFX 90, AM 300, AM 400 und WM 400. Einkristallstrukturen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 mit PDP 11/60 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Cu-K_α- bzw. Mo-K_α-Strahlung).

2. Darstellung der Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6)

Eine 0,5 molare Lösung von $NaPPh_2$ in THF tropft man

unter starkem Rühren innerhalb 5 h zu einer auf -40°C gekühlten Mischung aus der sechsfachen molaren Menge an $Cl(CH_2)_nCl$ und 100 ml Toluol. Anschließend wird unter leichtem Erwärmen das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und 80 ml N_2-gesättigtes Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet diese über Na_2SO_4 und entfernt das Solvens im Hochvakuum bei 60°C. Man nimmt das Öl im vierfachen Volumen heißen Cyclohexans auf, läßt abkühlen, filtriert (P3) und zieht das Solvens erneut im Hochvakuum ab. Das zähflüssige Öl erstarrt bei Lagerung wachsartig.

2.1. (5-Chlorpentyl)diphenylphosphan. Einwaage 15,5 g (74,7 mmol) $NaPPh_2$ und 63,22 g (448,2 mmol) 1,5-Dichlorpentan. Ausbeute 18,7 g (86,1%).

$C_{17}H_{20}ClP$ (290,77)

Ber. C 70,22 H 6,93 Cl 12,19,

Gef. C 69,95 H 7,07 Cl 12,48.

Molmasse 290 (massenspektrometr. bez. auf ^{35}Cl)

2.2. (6-Chlorhexyl)diphenylphosphan. Einwaage 10,4 g (49,9 mmol) $NaPPh_2$ und 46,48 g (299,7 mmol) 1,6-Dichlorhexan. Ausbeute 13,8 g (90,6%).

$C_{18}H_{22}ClP$ (304,80)

Ber. C 70,93 H 7,27 Cl 11,63,

Gef. C 70,84 H 7,48 Cl 11,88.

Molmasse 304 (massenspektrometr. bez. auf ^{35}Cl)

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphankomplexe

Äquimolare Mengen von $Ph_2P(CH_2)_nCl$ (n = 5, 6) und $BrM(CO)_5$ gelöst in Cyclohexan werden bei 60°C (M = Mn) bzw. 80°C (M = Re) umgesetzt. Nach beendeter Gasentwicklung hält man die Temperatur noch 1 h aufrecht, dekantiert die abgekühlte, klare Lösung ab und entfernt das Solvens im Hochvakuum. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus heißem n-Hexan erhält man kristallines $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$.

3.1. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]-mangan. Einwaage 3,23 g (11,1 mmol) $Ph_2P(CH_2)_5Cl$ in 10 ml Cyclohexan und 3,05 g (11,1 mmol) $BrMn(CO)_5$ in 350 ml Cyclohexan. Ausbeute 5,75 g (96,4%). Schmp. 68°C.

$C_{21}H_{20}BrClMnO_4P$ (537,66)

Ber. C 46,91 H 3,75 Mn 10,22,

Gef. C 47,11 H 4,01 Mn 9,84.

Molmasse 538 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br)

3.2. Bromo(tetracarbonyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]-mangan. Einwaage 2,92 g (9,6 mmol) $Ph_2P(CH_2)_6Cl$ in 10 ml Cyclohexan und 2,63 g (9,6 mmol) $BrMn(CO)_5$ in 310 ml Cyclohexan. Ausbeute 4,4 g (83,0%). Schmp. 59°C.

$C_{22}H_{22}BrClMnO_4P$ (551,68)

Ber. C 47,90 H 4,01 Mn 9,96,

Gef. C 48,16 H 4,27 Mn 10,18.

Molmasse 552 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br)

3.3. Bromo(tetracarbonyl)[(5-chlorpentyl)diphenylphosphan]-rhenium. Einwaage 6,80 g (23,4 mmol) $Ph_2P(CH_2)_5Cl$ in 23 ml Cyclohexan und 9,50 g (23,4 mmol) $BrRe(CO)_5$ in 1,2 l Cyclohexan. Ausbeute 13,58 g (86,8%). Schmp. 71°C.

$C_{21}H_{20}BrClO_4PRe$ (668,92)

Ber. C 37,71 H 3,01 Re 27,84,

Gef. C 38,34 H 2,74 Re 27,46.

Molmasse 670 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br und ^{187}Re)

3.4. Bromo(tetracarbonyl)[(6-chlorhexyl)diphenylphosphan]-rhenium. Einwaage 1,76 g (5,8 mmol) $Ph_2P(CH_2)_6Cl$ in 5 ml Cyclohexan und 2,35 g (5,8 mmol) $BrRe(CO)_5$ in 280 ml Cyclohexan. Ausbeute 2,88 g (72,8%). Schmp. 67°C.

$C_{22}H_{22}BrClO_4PRe$ (682,95)

Ber. C 38,69 H 3,25 Re 27,27,

Gef. C 38,76 H 3,61 Re 26,95.

Molmasse 684 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl, ^{81}Br und ^{187}Re)

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphametallacycloalkane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mn: n = 5, 6; M = Re: n = 5)

Zur vierzigfachen molaren Menge an 1proz. Natriumamalgam gibt man bei 15°C eine Lösung von $Br(OC)_4MPPh_2(CH_2)_nCl$ in THF. Nach vollständiger Halogenidabspaltung (IR-spektro-

skopische Kontrolle) wird das Solvens nach Abdekantieren im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit 50 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten n-Hexanlösungen werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

4.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacycloheptan. Einwaage 2,85 g (5,3 mmol) $Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_5Cl$ und 487 g 1proz. Natriumamalgam in 550 ml THF; Reaktionszeit 23 h. Ausbeute 330 mg (14,7%). Schmp. 76°C.

$C_{21}H_{20}MnO_4P$ (422,30)

Ber. C 59,73 H 4,77 Mn 13,0,

Gef. C 62,45 H 5,41 Mn 12,63.

Molmasse 422 (massenspektrometr., 4%, M^+)

4.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclooctan. Einwaage 950 mg (1,72 mmol) $Br(OC)_4MnPPh_2(CH_2)_6Cl$ und 158 g 1proz. Natriumamalgam in 270 ml THF; Reaktionszeit 23 h. Ausbeute <1%.

4.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhenacycloheptan. Einwaage 1,45 g (2,2 mmol) $Br(OC)_4RePPh_2(CH_2)_5Cl$ und 200 g 1proz. Natriumamalgam in 180 ml THF; Reaktionszeit 25 h. Ausbeute 169 mg (14,1%). Schmp. 102°C.

$C_{21}H_{20}O_4PRe$ (553,57)

Ber. C 45,56 H 3,64 Re 33,64,

Gef. C 45,99 H 3,97 Re 33,91.

Molmasse 554 (massenspektrometr., bez. auf ^{187}Re; 19%, M^+)

5. Insertionsversuche mit CO und SO_2 an den Metallacycloheptanen $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re)

5.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-mangana-3-cyclooctanon. Eine Lösung von 367 mg (0,87 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$ in 60 ml n-Hexan wird in einem 1 l Hochdruck-Rollautoklaven unter einem CO-Druck von 200 bar 24 h bei 90°C erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven erhält man in n-Hexan unlösliches, farbloses, analysenreines $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5CO}$. Ausbeute 405 mg (98,7%). Zers.-P. 98°C.

$C_{22}H_{20}MnO_5P$ (450,31)

Ber. C 58,68 H 4,48 Mn 12,20,

Gef. C 58,55 H 4,65 Mn 12,04.

5.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-3,3-diphenyl-1λ^6-thia-3-phospha-2-rhenacyclooctan-S,S-dioxid. Man läßt auf 787 mg (1,42 mmol) $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5}$ innerhalb 1 h bei -40°C flüssiges SO_2 einwirken. Nach Abdampfen von SO_2 wird mit n-Hexan gewaschen, wobei farbloses, in n-Hexan unlösliches $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ analysenrein zurückbleibt. Ausbeute 869 mg (99,1%). Zers.-P. 157°C.

$C_{21}H_{20}O_6PReS$ (617,63)

Ber. C 40,83 H 3,26 S 5,19 Re 30,15,

Gef. C 40,62 H 3,08 S 5,32 Re 29,73.

Molmasse 618 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{187}Re)

6. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dihalocarben-Insertionsverbindungen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_nCH(CX_2H)}CH_2$ (X = Cl, Br; n = 1, 2)

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 3, 4) im entsprechenden Haloform wird mit einigen Tropfen einer 40proz. wäßrigen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid (BTMAH) und unter kräftigem Rühren mit einer 50proz. wäßrigen Natronlauge versetzt. Nach 0,5 h läßt man die Temperatur bis auf 35°C ansteigen. Nach 4,5 bis 6 h gießt man das Reaktionsgemisch in 1 l NaCl-gesättigtes Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert noch fünfmal mit 50 ml Chloroform und trocknet die vereinigten Haloformphasen über Na_2SO_4. Man entfernt das Solvens im Hochvakuum bei max. 60°C. Für die Chromatographie wird in warmem n-Hexan (pro 100 mg Rohprodukt ca. 2 ml) aufgenommen und in 4,5 ml Portionen aufgetragen. Bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2-CH(CX_2H)}CH_2$ (X = Cl, Br) erfolgt Chromatographie an den beiden Säulen Si 60 (n-Hexan) und RP-8 ($THF/H_2O/CH_3OH$ = 5:3:1). Bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CX_2H)}CH_2$ (X = Cl, Br) ist nur Chromatographie an Si 60 (n-Hexan) erforderlich. Aus n-Hexan erhält man kristalline Dihalogencarben-Insertionsprodukte.

6.1. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dichlormethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan. Einwaage 2,4 g (6,1 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_3$ in 25 ml $CHCl_3$, 1,1 ml 40proz. BTMAH und

25 ml 50proz. NaOH. Reaktionszeit 6 h. Als dritte Fraktion an Si 60 wird ein Gemisch aus Edukt und Produkt erhalten. Die vierte Fraktion an RP-8 liefert reines, farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$. Ausbeute 574 mg (19,8%). Schmp. 87°C. $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 69,8 (s).

$C_{20}H_{16}Cl_2MnO_4P$ (477,16)

Ber. C 50,34 H 3,38 Cl 14,86 Mn 11,51,

Gef. C 50,59 H 3,55 Cl 15,10 Mn 11,48.

Molmasse 476 (massenspektrometr., bez. auf ^{35}Cl; 2%, M^+)

6.2. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dibrommethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclopentan. Einwaage 1,6 g (4,06 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$ in 20 ml $CHBr_3$, 0,7 ml 40proz. BTMAH und 19 ml 50proz. NaOH. Reaktionszeit 5 h. Als dritte Fraktion an Si 60 wird ein Gemisch aus Edukt und Produkt erhalten. Die vierte Fraktion an RP-8 liefert reines, farbloses $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH(CBr_2H)CH_2}$. Ausbeute 503 mg (21,8%). Schmp. 97°C (Zers.). $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 68,6 (s).

$C_{20}H_{16}Br_2MnO_4P$ (566,06)

Ber. C 42,43 H 2,85 Br 28,23 Mn 9,71,

Gef. C 42,68 H 2,88 Br 28,06 Mn 9,92.

Molmasse 564 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{79}Br)

6.3. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dichlormethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan. Einwaage 2,4 g (5,9 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$ in 25 ml $CHCl_3$, 1,1 ml 40proz. BTMAH und 25 ml 50proz. NaOH. Reaktionszeit 5,5 h. Die vierte Fraktion

an Si 60 liefert reines $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$. Ausbeute 1046 mg (36,2%). Schmp. 123°C (Zers.). $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 47,2 (s).

$C_{21}H_{18}Cl_2MnO_4P$ (491,19)

Ber. C 51,35 H 3,69 Cl 14,44 Mn 11,18,

Gef. C 51,63 H 3,86 Cl 14,63 Mn 10,83.

Molmasse 490 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{35}Cl)

6.4. 2,2,2,2-Tetracarbonyl-4-dibrommethyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-manganacyclohexan. Einwaage 3,2 g (7,84 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_4}$ in 40 ml $CHBr_3$, 1,4 ml 40proz. BTMAH und 38 ml 50proz. NaOH. Reaktionszeit 4,5 h. Die vierte Fraktion an Si 60 liefert reines $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CBr_2H)}CH_2$. Ausbeute 1620 mg (35,6%). Zers.-P. 93°C. $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 44,3 (s).

$C_{21}H_{18}Br_2MnO_4P$ (580,09)

Ber. C 43,48 H 3,13 Br 27,55 Mn 9,47,

Gef. C 43,61 H 3,25 Br 27,30 Mn 9,68.

Molmasse 578 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{79}Br)

7. Kristallstrukturen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_5}$ (I), $(OC)_4\overline{ReP}$-$Ph_2(CH_2)_5$ (II) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)}CH_2$ (III)*

Kristalle von I und II wurden aus n-Hexan bei -30°C, von III aus n-Hexan bei Raumtemperatur erhalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Tab. 16 enthält die wichtigsten Kristalldaten, Meßbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen[77]. Für die Kristallstrukturbestimmung von I und II wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen[77] bestätigte. Für III ergab sich aus den gefundenen Auslöschungen die orthorhombische Raumgruppe Pbca. Die Strukturen wurden mit MULTAN[78] gelöst. Eine Verfeinerung der Strukturmodelle mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0,101 (I), 0,05 (II) bzw. 0,115 (III), unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserten sich die Gütefaktoren auf 0,076, 0,035 bzw. 0,058. Bei Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergaben sich schließlich die endgültigen R-Werte von 0,066, 0,032 bzw. 0,046.

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 51091 (I und II) bzw. CSD (III), der Autoren und der Zeitschriftenzitate angefordert werden.

Tab. 16. Kristall- und Meßdaten von $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)}_5$ (I), $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)}_5$ (II) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ (III)

	(I)	(II)	(III)
Formel	$C_{21}H_{20}MnO_4P$	$C_{21}H_{20}O_4PRe$	$C_{21}H_{18}Cl_2MnO_4P$
Molmasse	422,30	553,57	491,19
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	Pbca
Gitterkonstanten a	912,4(2) pm	967,3(3) pm	1058,7(2) pm
b	971,8(2) pm	1022,0(3) pm	2000,4(3) pm
c	1313,0(2) pm	1047,2(3) pm	2094,1(2) pm
α	75,07(3)°	99,55(4)°	
β	108,80(3)°	90,64(4)°	
γ	111,79(3)°	94,60(3)°	
Zellvolumen V	1010,6 x 10^6 pm^3	1017,2 x 10^6 pm^3	4434,7 x 10^6 pm^3
Dichte $d_{ber.}$	1,389 g/cm^3	1,807 g/cm^3	1,471 g/cm^3
Formeleinheiten Z	2	2	8
Strahlung (Graphitmonochromator)	Cu-K_α	Mo-K_α	Cu-K_α

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. Wilke, Pure Appl. Chem. 50, 677 (1978).

2) R. J. Puddephatt, Comments Inorg. Chem. 2, 69 (1982).

3) J. X. McDermott, J. F. White und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

4) P. J. Davidson, M. S. Lappert und R. Pearce, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

5) R. J. Kazlauskas und M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 104, 6005 (1982).

6) P. W. Hall, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon und C. F. H. Tipper, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

7) R. H. Grubbs und A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1978).

8) R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. M. Liu und P. L. Burk, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

9) F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura und A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1868 (1981).

10) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto und J. K. Stille, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1857 (1981).

11) C. Lewis und M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 105, 7768 (1983).

12) J. Halpern, Inorg. Chim. Acta 62, 31 (1982).

13) R. DiCosimo und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 104, 3601 (1982).

14) S. Komiya, Y. Morimoto, A. Yamamoto und T. Yamamoto, Organometallics 1, 1528 (1982).

15) D. Seyferth, S. S. Washburne, T. F. Jula, P. Mazerolles und J. Dubac, J. Organomet. Chem. 16, 503 (1969).

16) D. Seyferth, R. Damrauer und S. S. Washburne, J. Am. Chem. Soc. 89, 1538 (1967); D. Seyferth, R. Damrauer, S. B. Andrews und S. S. Washburne, J. Am. Chem. Soc. 93, 3709 (1971).

17) D. Seyferth, S. S. Washburne, C. J. Attridge und K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 92, 4405 (1970).

18) D. Seyferth, H.-M. Shih, P. Mazerolles, M. Lesbre und M. Joanny, J. Organomet. Chem. 29, 371 (1971).

19) D. Seyferth, H.-M. Shih, J. Dubac, P. Mazerolles und B. Serres, J. Organomet. Chem. 50, 39 (1973).

20) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

21) F. Calderazzo, K. Noack und U. Schaerer, J. Organomet. Chem. 6, 265 (1966).

22) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

23) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

24) G. Vitzthum und E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

25) S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock und D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 102, 5093 (1980).

26) T. C. Flood, J. E. Jensen und J. A. Statler, J. Am. Chem. Soc. 103, 4410 (1981).

27) S. E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 12, 717 (1974).

28) R. G. Severson und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. 101, 877 (1979).

29) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

30) R. L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

31) E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

32) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 2465 (1981).

33) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 3855 (1981).

34) E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. 117, 127 (1984); E. Lindner und A. Brösamle, Chem. Ber. 117, 2730 (1984).

35) E. Lindner und G. Funk, J. Organomet. Chem. 216, 393 (1981).

36) E. Lindner und G. von Au, J. Organomet. Chem. 202, 163 (1980); E. Lindner, H.-J. Eberle und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 413 (1981).

37) A. Behr, U. Kanne und G. Thelen, J. Organomet. Chem. 269, C1 (1984).

38) J. X. McDermott, M. E. Wilson und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

39) P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt, Chem. Ber. 113, 2372 (1980); B. Cetinkaya, P. Binger, R. Benn, C. Krüger und A. Rufińska, Angew. Chem. 95, 814 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 774 (1983); H. M. Büch und C. Krüger, Acta Crystallogr. C, 40, 28 (1984).

40) S. D. Grim und R. C. Barth, J. Organomet. Chem. 94, 327 (1975).

41) K. P. Wainwright und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 571.

42) M. Mickiewicz, K. P. Wainwright und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

43) R. D. Rieke, T.-J. Li, T. P. Burns und S. T. Uhm, J. Org. Chem. 46, 4323 (1981).

44) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 93, 5715 (1971).

45) D. Seyferth, Y. M. Cheng und D. D. Traficante, J. Organomet. Chem. 46, 9 (1972).

46) R. J. Klingler, J. C. Huffman und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 104, 2147 (1982).

47) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

48) M. Makosza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).

49) B. Farah und S. Horensky, J. Org. Chem. 28, 2494 (1963); R. A. Moore und R. Levine, J. Org. Chem. 29, 1883 (1964).

50) D. Seyferth und S. P. Hopper, J. Organomet. Chem. 51, 77 (1973).

51) D. Seyferth, J. M. Burlich, K. Yamamoto, S. S. Washburne und C. J. Attridge, J. Org. Chem. 35, 1989 (1970).

52) Z. Yoshida, I. Tabushi und N. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. 92, 6670 (1970); S.-A. Goh, K.-C. Chan, T.-S. Kam und H. L. Chong, Aust. J. Chem. 28, 381 (1975).

53) P. Weyerstahl, R. Mathias und G. Blume, Tetrahedron Lett. 1973, 611; P. Weyerstahl und R. Mathias, Angew. Chem. 86, 42 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 132 (1974).

54) G. L. Larson und C. Cádiz, J. Organomet. Chem. 232, 113 (1982).

55) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964.

56) E. O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, Chem. Ber. 95, 249 (1962); W. Hieber und T. Kruck, Z. Naturforsch. 16b, 709 (1961).

57) D. W. Parker, M. Marsi und J. A. Gladysz, J. Organomet. Chem. 194, C1 (1980).

58) K. P. Darst und C. M. Lukehart, J. Organomet. Chem. 171, 65 (1979).

59) N. Grice, S.-C. Kao und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 101, 1627 (1979).

60) D. H. Gibson, W.-H. Hsu und F. U. Ahmed, J. Organomet. Chem. 215, 379 (1981); D. H. Gibson, F. U. Ahmed und K. R. Phillips, J. Organomet. Chem. 218, 325 (1981).

61) S. S. Moore, R. DiCosimo, A. F. Sowinsky und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 103, 948 (1981).

62) P. E. Garrou, Chem. Rev. 81, 229 (1981).

63) H. Weichmann, J. Organomet. Chem. 238, C49 (1982).

64) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, 2nd Edition, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.

65) E. V. Dehmlow, Tetrahedron 27, 4071 (1971).

66) A. A. Bothner-By und R. H. Cox, J. Phys. Chem. 73, 1830 (1969).

67) J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 1469.

68) C. Benezra, J. Am. Chem. Soc. 95, 6890 (1973).

69) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Auflage, S. 114, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

70) H. C. Kaufmann, Handbook of Organometallic Compounds, S. 1514, D. van Nostrand Company Inc., Princeton 1961.

71) H. E. Podall, J. H. Dumm und H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

72) W. Hieber und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

73) E. W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

74) W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

75) E. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

76) A. Dirschel und F. Erne, Mikrochim. Acta 1961, 866.

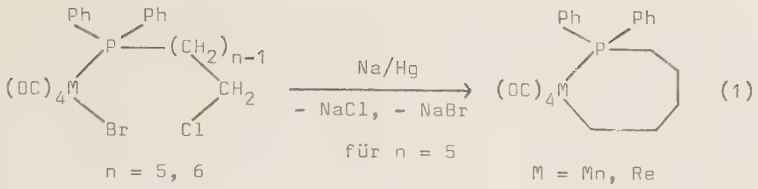
77) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

78) Multan 82, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.

Z U S A M M E N F A S S U N G

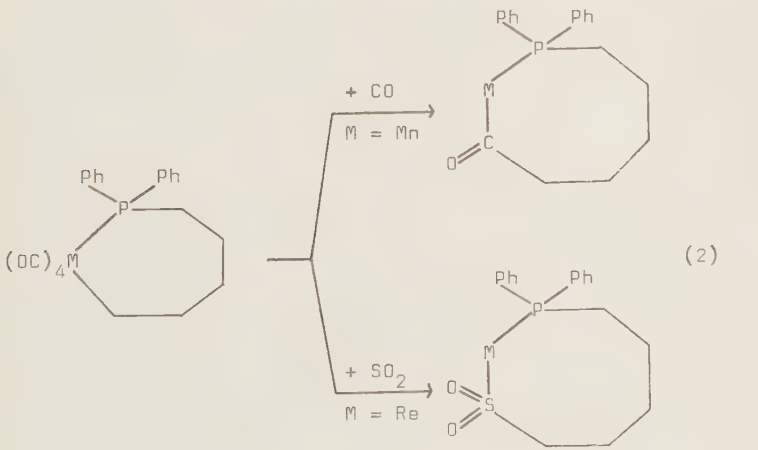
Die bei zahlreichen übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen als reaktive Zwischenstufen auftretenden Metallacycloalkane sind meist nur sehr kurzlebig und entziehen sich daher einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung. Durch Einbau einer metallbenachbarten Donorfunktion erreicht man eine erhebliche Stabilisierung des Metallacyclus, ohne daß wesentliche Eigenschaften der Heterocycloaliphaten verloren gehen. Nach bisherigen Erfahrungen lassen höhergliedrige Phosphametallacycloalkane durch ihre größere konformelle Flexibilität bezüglich möglicher Folgereaktionen wie Ringöffnung oder Ringerweiterung durch CO-Insertion in die M-C-Bindung, erleichterte Bedingungen erwarten.

Die für den Zugang vier- bis sechsgliedriger Metallacycloalkane des Mangans und Rheniums erfolgreiche Methode der reduktiven Cyclisierung, ausgehend von ω-chloralkyldiphenylphosphansubstituierten Bromo(tetracarbonyl)mangan- und -rhenium-Komplexen, stößt bei achtgliedrigen Ringen an die Grenze der präparativen Anwendung. Die zum Ringschluß erforderliche unmittelbare Nachbarschaft des in der Alkylkette am Phosphor chlorsubstituierten, endständigen C-Atoms zum Metall wird mit zunehmender Ringgliederzahl immer weniger wahrscheinlich. In befriedigenden Ausbeuten werden jedoch nur die bisher unbekannten, thermisch überraschend stabilen Mangana- und Rhenacycloheptane $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)_5}$ (M = Mn, Re) erhalten.



(1)

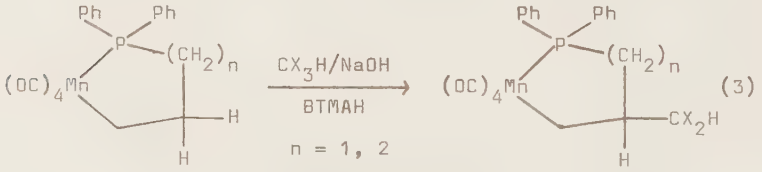
Die Einschiebung von CO in die Mn-C-σ-Bindung verläuft unter den gleichen bekannten Bedingungen wie beim fünfgliedrigen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_3}$. Ausnahme stellt der Vierring $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2}$ dar, da durch Ringspannung und thermodynamische Begünstigung des durch CO-Einschiebung entstehenden Manganacyclopentanons bereits unter sehr milden Bedingungen Reaktion eintritt. Wie seine niedrigeren Homologen nimmt das Rhenacycloheptan bereits bei -40°C unter Bildung des cyclischen Sulfinato-S-Komplexes $(OC)_4\overline{RePPh_2(CH_2)_5SO_2}$ SO_2 auf.



(2)

Von beiden Metallacycloheptanen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, zeigen eine Wannenkonformation, sind jedoch nicht isotyp. Vergleicht man Abstände und Winkel miteinander, so ergibt sich zum Manganacyclohexan eine größere Ähnlichkeit als zum Pentan.

Mit phasentransferkatalytisch erzeugtem Dichlor- und Dibromcarben beobachtet man bei den fünf- und sechsgliedrigen Manganacycloalkanen $(OC)_4\overline{MnPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 3, 4), dirigiert durch das Metall über eine σ-π-Hyperkonjugation, eine Einschiebung in die ß-C-H-Position. Die Reaktion verläuft damit analog solcher Heterocyclen, welche als Heteroatome die höheren Homologen des Kohlenstoffs enthalten.



(3)

BTMAH = $[C_6H_5CH_2NMe_3]OH$ X = Cl, Br

Die cyclischen Carbeninsertionsprodukte sind thermisch und kinetisch sehr stabil. Die CX_2H-Gruppe läßt sich weder hydrolysieren noch mit $K[HB(sec\text{-}Bu)_3]$ reduzieren. Überraschenderweise vermindert diese Gruppe die Reaktivität der M-C-Bindung durch den -I-Effekt der beiden Halogenatome so weit, daß weder CO noch SO_2 insertiert werden.

$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH(CCl_2H)CH_2}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit Sesselkonformation und äquatorialer Lage des ß-ständigen CCl_2H-Substituenten. Durch umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen an einem ausgewählten Beispiel (Hochfeldmessungen, 2D-Spektroskopie, ^{13}C-^{1}H-Korrelation und DEPT-Pulsfolge sowie Simulation) konnte aus den ermittelten Kopplungskonstanten über deren Winkelabhängigkeit die Konformation des Fünfringes in Lösung ermittelt werden. Man findet wie bei seinem Edukt im festen Zustand eine "Envelope-Konformation". Wie im sechsgliedrigen, homologen Carbeneinschiebungsprodukt befindet sich die CCl_2H-Gruppe in ß-Stellung zum Metall in äquatorialer Lage.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - E. Breitmaier -
G. Gauglitz - F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -
M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - D. Krug -
H. Krüger - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz -
H. Mauser - E. Müller - H. Oberhammer - D. Oelkrug -
H. Pauschmann - G. Pausewang - A. Rieker - W. Rüdorff -
W. Rundel - V. Schurig - F. F. Seelig - J. Strähle -
H. Suhr - H. Stegmann - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Fritz Zinßer

geb. am 09.02.1954 in Dornhan, Kreis Rottweil
als Sohn des Landwirts Friedrich Zinßer und seiner Ehefrau
Paula geb. Trick.

Schulbesuch

1961 - 1965	Volksschule in Dornhan
1965 - 1970	Progymnasium Albeck in Sulz a/N
1970 - 1973	Kepler-Gymnasium in Freudenstadt

Studium

1973 - 1981	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
Apr. 1976	Diplom-Vorexamen
Nov. 1980	Diplom-Hauptexamen
Feb. 1981 - Aug. 1981	Diplomarbeit: Darstellung und spektroskopische Charakterisierung eines Phosphamanganacyclo-heptans
Sept. 1981 - Nov. 1984	Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen